



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

Análisis de la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en presencia  
de Naftaleno y Carbazol, utilizando catalizadores de NiMo  
soportados sobre  $Al_2O_3-SiO_2$

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA  
ING. QUIMICA - ING. DE PROCESOS

PRESENTA:

JOSÉ FELIPE SÁNCHEZ MINERO

TUTOR:

DR. JORGE RAMIREZ SOLIS



México D. F.

2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## AGRADECIMIENTOS

A **Dios** por haberme dado la existencia

A mi esposa **María Guadalupe** por su apoyo y paciencia en la realización de este sueño

A mis padres **María** y **Salvador** por ese apoyo incondicional en todo momento de mi vida

A mi hermano **Salvador** por ese ejemplo y dedicación que muestra día con día

A mi tía **María** y toda mi **Familia** por su apoyo y ejemplo en mi formación

A la familia **León Rangel** por su ayuda y compañía en la realización de mis metas

A mis **Amigos** por los buenos y malos momentos

## **AGRADECIMIENTOS**

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** por  
abrirme sus puertas y permitirme ser el arquitecto de mi propio destino

Al **Dr. Jorge Ramírez Solís** por su  
confianza y apoyo en la realización de este trabajo

A la **Dra. Aída Gutiérrez**, el **Dr. Luís Cedeño**, el **Dr. Rogelio Cuevas**,  
la **I.Q. Perla Castillo** y al **I.Q. Iván Puente** por sus consejos y paciencia

A todos mis compañeros de la UNICAT:  
**Cesar, Pablo, Santos, Jorge, Hilda, Gabriela, Alejandra, Argelia, Roberto,**  
**Rodolfo, Erick, Juan Carlos, Luís Felipe y Javier** por el apoyo que me brindaron

---

---

# INDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
HIPOTESIS.....	3
OBJETIVO.....	5
<b>CAPITULO 1 ANTECEDENTES</b>	
1.1 Antecedentes.....	7
1.1.1 Hidrotratamiento.....	7
1.1.1.1 Hidrodesulfuración.....	8
1.1.1.2 Hidrodenitrogenación.....	10
1.1.1.3 Hidrogenación de poliaromáticos.....	11
1.1.1.3 Efecto del naftaleno y carbazol en la HDS de 4,6-DMDBT.....	12
1.1.2 Diseño de catalizadores.....	13
1.1.2.1 Soporte catalítico.....	13
1.1.2.2 Catalizador.....	20
<b>CAPITULO 2 SINTESIS</b>	
2.1 Síntesis.....	23
1.1 Preparación de soportes.....	23
2.1.2 Preparación de catalizadores.....	25

---

---

---

---

## **CAPITULO 3 CARACTERIZACIÓN**

3.1 Caracterización.....	28
3.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	28
3.1.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)....	30
3.1.3 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	31
3.1.4 Potencial zeta.....	33
3.1.5 Difracción de rayos X.....	36
3.1.6 Espectroscopia infrarroja (IR).....	37
3.1.7 Adsorción de piridina.....	39

## **CAPITULO 4 EVALUACIÓN CATALITICA**

4.1 Activación de catalizadores.....	42
4.2 Evaluación catalítica.....	44
4.2.1 Hidrogenación de naftaleno.....	45
4.2.2 Hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.....	45
4.2.3 Efecto del naftaleno y carbazol en la HDS de 4,6-DMDBT.....	45
4.3 Análisis Cromatográfico.....	46

## **CAPITULO 5 RESULTADOS**

5.1 Caracterización.....	48
5.1.1 Análisis elemental.....	48
5.1.2 Recubrimiento superficial.....	50

---

---

---

---

5.1.3 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	52
5.1.4 Difracción de rayos X.....	54
5.1.5 Espectroscopia infrarroja.....	56
5.1.6 Adsorción de piridina.....	58
5.1.7 Microscopia electrónica de transmisión.....	59
5.2 Actividad Catalítica.....	61
5.2.1 Hidrogenación de naftaleno.....	61
5.2.2 Hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.....	64
5.2.3 Efecto del naftaleno y carbazol en la HDS de 4,6-DMDBT.....	70
5.3 Discusión de Resultados.....	75
 <b>CAPITULO 6 CONCLUSIONES</b>	
6.1 Conclusiones.....	80
 BIBLIOGRAFIA.....	 82
APENDICE A.....	91
APENDICE B.....	98
APENDICE C.....	109

---

---

## INTRODUCCIÓN.

Los combustibles fósiles (hidrocarburos) son y seguirán siendo la principal fuente de energía, debido al menor costo y mayor eficiencia en su transformación. En la industria de la refinación se realizan cambios periódicos en la configuración de las plantas con el objeto de mejorar los procesos existentes y atender las regulaciones ambientales propuestas por los organismos gubernamentales.

El control de los contaminantes no es fácil; ya que no se pueden eliminar todas las emisiones de un contaminante en específico. Por otra parte, es razonable esperar un control de las emisiones hasta el nivel más bajo posible, congruente con la tecnología disponible y dentro de los límites o estándares de control establecidos.

La Unión Europea <sup>[1]</sup> introdujo en 1998 las nuevas especificaciones para el control de calidad del combustible de transporte, según estas especificaciones, el contenido máximo de azufre en diesel sería de 50 ppm para el 2005 y de 10 ppm para el 2008.

La enorme competitividad de mercado hace necesario que los países norteamericanos adopten legislaciones ambientales similares. En México, la norma oficial NOM-086-ECOL-1994 es constantemente modificada, esperando para el 2006 un contenido máximo de azufre en diesel de 300 ppm.

Para poder cumplir con estas regulaciones, es necesario eliminar los compuestos más refractarios presentes en los destilados intermedios de un sistema de refinación, las investigaciones más recientes <sup>[2,3]</sup> indican que el 4,6-DMDBT es la molécula más representativa para estos estudios.

---

La hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT puede llevarse a cabo mediante varias rutas de reacción (desulfuración directa, hidrogenación, isomerización y demetilación), sin embargo, estudios realizados <sup>[4,5]</sup> consideran que la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT se ve favorecida por la ruta de hidrogenación, debido al impedimento estérico que presentan los grupos metilo de esta molécula.

La hidrogenación de 4,6-DMDBT puede verse afectada por otros compuestos presentes en un destilado intermedio (poliaromáticos y nitrogenados). Teh <sup>[6,7]</sup> ha estudiado la cinética del 4,6-DMDBT en presencia de etilcarbazol y naftaleno con catalizadores de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los resultados muestran que los compuestos nitrogenados presentan el mayor efecto de inhibición, ya que se adsorben fuertemente sobre los sitios activos del catalizador, disminuyendo considerablemente el grado de conversión de 4,6-DMDBT.

Una de las alternativas para la solución de este problema es el diseño de un catalizador con mayor capacidad de hidrogenación en sistemas de reacción que presentan varios compuestos (ejemplo: 4,6-DMDBT, naftaleno, carbazol). Estudios realizados <sup>[8]</sup> han demostrado que la modificación o reemplazo del soporte catalítico presenta efectos importantes en el desempeño del catalizador, siendo necesario un estudio detallado de los beneficios que se observan al realizar estos cambios.

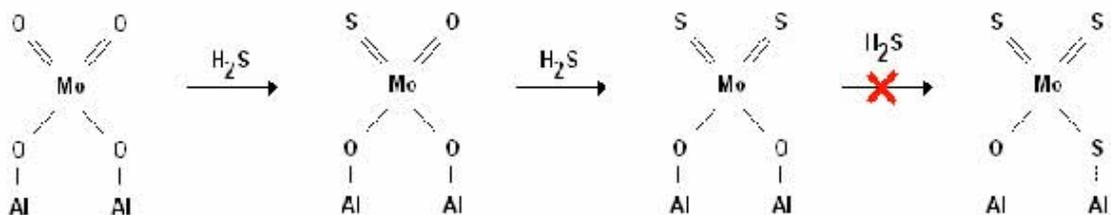
Tomando en cuenta lo anterior, se establece el siguiente trabajo orientado al diseño de catalizadores NiMo soportados sobre alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) modificada superficialmente con sílice (SiO<sub>2</sub>). Se realizó la caracterización de estos materiales (Microanálisis Elemental, Fisisorción de N<sub>2</sub>, Potencial Zeta, Difracción de Rayos X, Microscopia de Transmisión y Espectroscopia), y se evaluó su actividad en las reacciones de hidrogenación de naftaleno, hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT e hidrogenación de carbazol.

## HIPOTESIS.

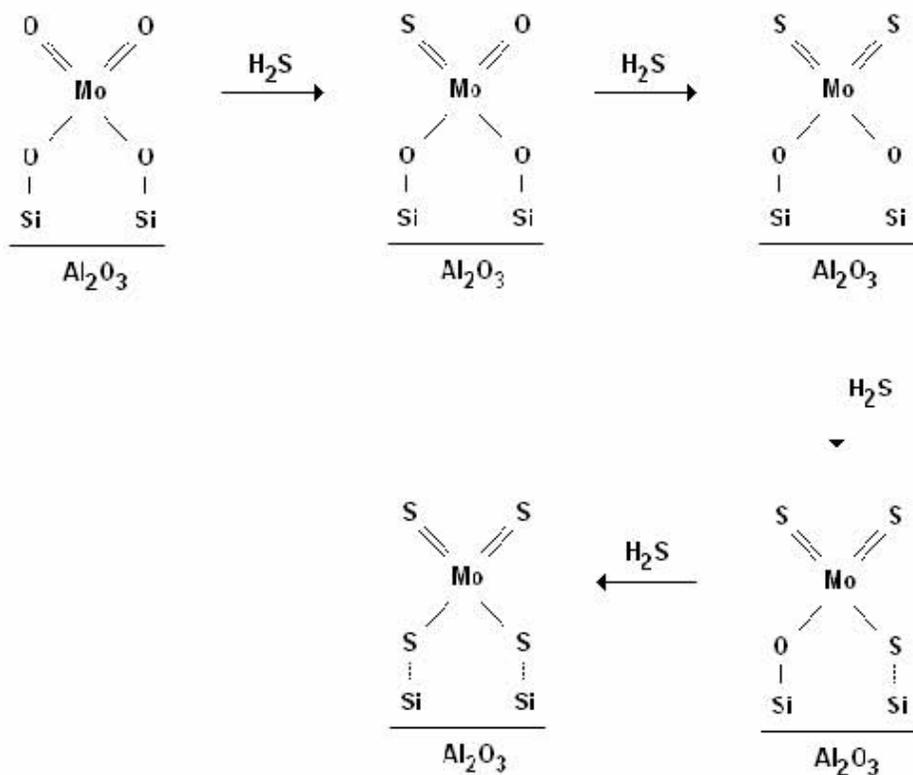
La  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se utiliza como soporte catalítico en los catalizadores de hidrotratamiento, se obtiene mediante una calcinación a  $550^\circ\text{C}$  durante 6 h y está formada por iones de aluminio (coordinación octaédrica o tetraédrica) y oxígeno (coordinación octaédrica).

Los estudios de espectroscopia infrarroja de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  <sup>[9]</sup> revelan la presencia de grupos hidroxilo superficiales con diferente coordinación: octaédrica ( $3790$ ,  $3730$  y  $3680\text{ cm}^{-1}$ ) y tetraédrica ( $3775\text{ cm}^{-1}$ ). La banda en  $3775\text{ cm}^{-1}$  es asociada a grupos hidroxilo superficiales con coordinación tetraédrica, los cuales tienen una alta reactividad y favorecen el anclaje del oxido precursor de la fase activa durante la calcinación ( $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Estudios realizados <sup>[10]</sup> muestran una buena dispersión de la fase  $\text{MoO}_3$  sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sin embargo, la fuerza del enlace  $\text{Mo-O-Al}$  inhibe la formación de enlaces molibdeno-azufre durante la etapa de activación, ya que difícilmente se rompe el enlace  $\text{Mo-O-Al}$  para ser sustituido por átomos de azufre (ver esquema).



La hipótesis de este trabajo es que al eliminar los grupos hidroxilo con coordinación tetraédrica mediante la modificación superficial de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{SiO}_2$ , disminuirá la interacción precursor de la fase activa – soporte <sup>[11]</sup>, por lo tanto, la sulfuración se favorecerá, obteniendo una mayor actividad catalítica con estos catalizadores (ver esquema).



## **OBJETIVO.**

El objetivo del presente trabajo es determinar la composición del soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (0.0, 2.5, 5.0, 7.5 y 10.0 % en peso de  $\text{SiO}_2$ ) que maximiza la actividad del catalizador  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  en las reacciones de hidrotratamiento.

Con el fin de cumplir este objetivo:

- Se llevará a cabo la síntesis de catalizadores NiMo soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modificada superficialmente con  $\text{SiO}_2$ .
- Se realizará la caracterización textural, estructural y superficial de estos materiales.
- Se evaluará su actividad en las reacciones individuales de hidrogenación de naftaleno e hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT, en la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y en la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol.
- Se propondrá un modelo cinético para la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol.

# ANTECEDENTES

**CAPÍTULO**

**1**



## 1.1 ANTECEDENTES

### 1.1.1 HIDROTRATAMIENTO

El proceso de hidrotratamiento catalítico se establece como el contacto de una fracción del petróleo con el hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (LHSV 4-6h<sup>-1</sup>, 400-700psia y 280-400°C).

El objetivo de este proceso de refinación es remover contaminantes como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales localizados en las fracciones líquidas del petróleo, además de convertir las olefinas y aromáticos en compuestos saturados (Figura 1.1).

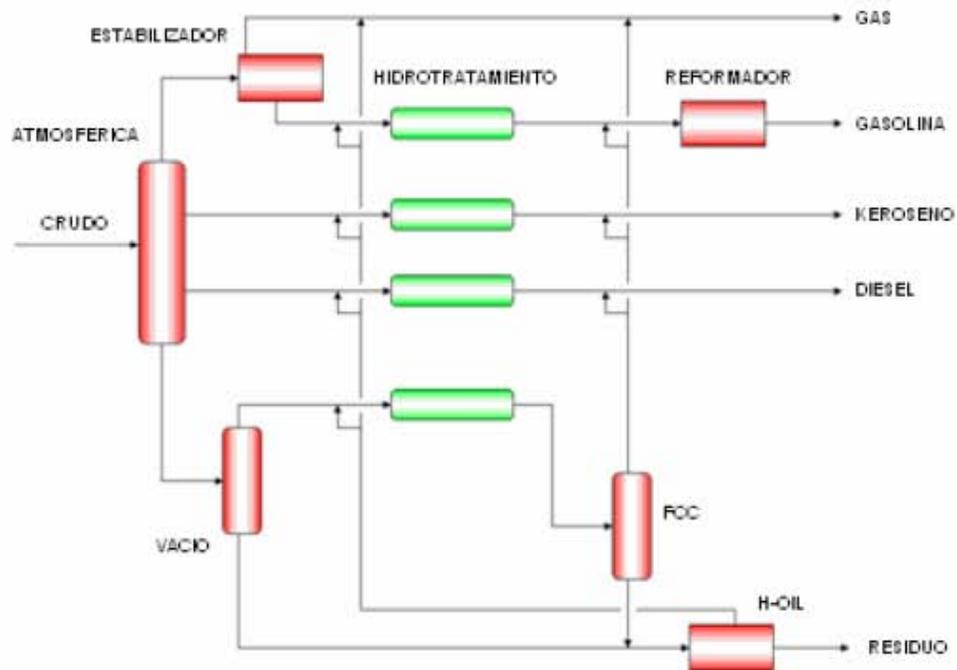


Figura 1.1 Diagrama de flujo de proceso de un sistema de refinación.

---

Este proceso juega un rol importante en el sistema de refinación actual, atendiendo las regulaciones ambientales propuestas para la reducción de contaminantes en productos derivados del petróleo.

Por otro lado, en la actualidad se hace más necesario el empleo de los cortes pesados en un sistema de refinación, en México, las reservas de petróleo son principalmente de crudo pesado Ku-Maloob-Zaap, el cual tiene niveles considerables de contaminantes, esto se ve reflejado en las concentraciones finales de los compuestos que forman parte de los productos de destilación atmosférica y de vacío, de esta manera surge el interés por reducir al máximo los compuestos indeseables presentes en estos productos.

#### **1.1.1.1 HIDRODESULFURACIÓN**

La hidrodesulfuración (HDS) es una de las reacciones que se establecen dentro del proceso de hidrotreatmento, el objetivo es eliminar el azufre que se encuentra en los compuestos alimentados a las plantas de destilación atmosférica y de vacío.

Para la hidrodesulfuración de combustibles como el diesel, se establecen ciertos compuestos refractarios como los mas difíciles a eliminar (Figura 1.2), cerca del 60% de ellos se identifican como derivados del benzotiofeno y del dibenzotiofeno. <sup>[1]</sup>

En especial, existe el problema de obtener una hidrodesulfuración profunda del diesel (<50 ppm de azufre); ya que en este combustible se observan moléculas altamente resistentes a la hidrodesulfuración, las cuales presentan cadenas lineales en posiciones tales que impiden la reacción del átomo de azufre (impedimento estérico), como el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

---

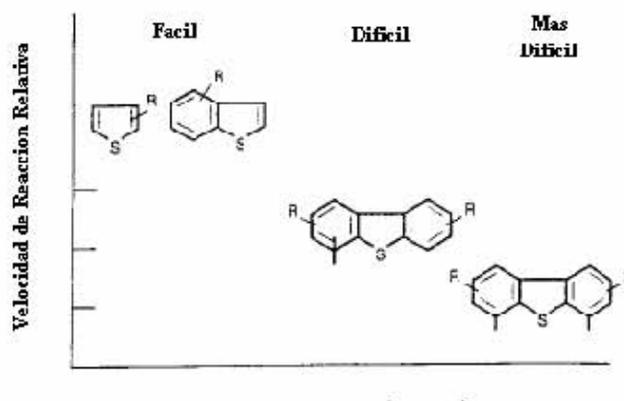


Figura 1.2 Velocidad de reacción relativa de especies que contienen azufre. <sup>[1]</sup>

Partiendo de la literatura <sup>[12,13]</sup>, se establecen los mecanismos de reacción para uno de los compuestos más refractarios, como lo es el 4,6-DMDBT (Figura 1.3), tomando en cuenta que existen varias rutas de reacción para lograr eliminar el átomo de azufre de este compuesto:

1. El primer mecanismo es la desulfuración directa (DDS), la cual se presenta mediante la remoción directa del átomo de azufre de la molécula (hidrogenólisis).
2. El segundo mecanismo es la hidrogenación (HYD), la cual se presenta mediante la hidrogenación de un anillo aromático, seguido de la remoción del átomo de azufre.
3. El tercer mecanismo es la isomerización (ISOM) previa del 4,6-DMDBT, obteniendo una molécula mas reactiva, la cual puede seguir la ruta de desulfuración directa o la ruta de hidrogenación.
4. Un cuarto mecanismo puede ser la demetilación (DM) del 4,6-DMDBT, facilitando la posterior remoción directa del átomo de azufre.

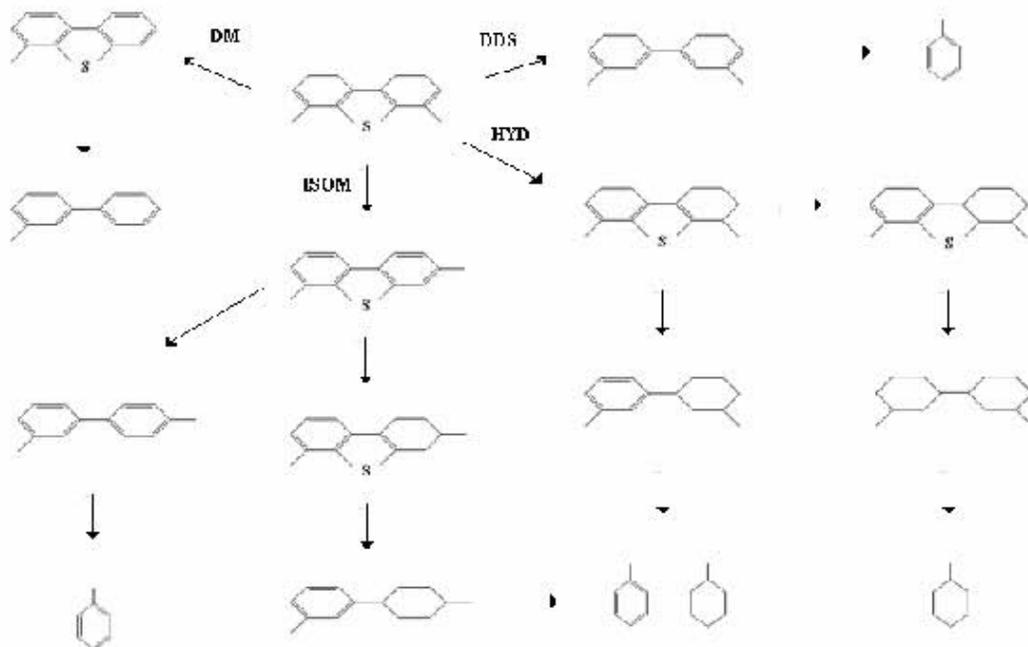


Figura 1.3 Mecanismos de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT  
(DDS, desulfuración directa; HYD, hidrogenación; ISOM, isomerización; DM, demetilación)

Algunos estudios <sup>[4,5]</sup> han confirmado que la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT se ve fuertemente afectada por el mecanismo de hidrogenación (HYD), sin embargo, el efecto de contribución de los diferentes mecanismos de reacción para este compuesto estará en función del catalizador utilizado (promotor, fase activa y soporte catalítico).

### 1.1.1.2 HIDRODENITROGENACIÓN

La hidrogenación (HDN) tiene como objetivo disminuir la concentración de nitrógeno presente en los combustibles (precursor del NO<sub>x</sub>), así como prevenir la inhibición de otras rutas de reacción.

Esto tiene un interés particular, ya que esta inhibición puede afectar otras reacciones de hidrotratamiento como la hidrodesulfuración, generándose una competencia por los sitios activos del catalizador. <sup>[14-19]</sup>

Lo anterior puede ser demostrado al comparar la energía de enlace <sup>[20]</sup> (Tabla 1.1) del átomo de carbono con los átomos de azufre y nitrógeno, en donde se observa que la energía del enlace C-N es mayor que la energía del enlace C-S.

Enlace	Energía de Enlace (KJ/mol)
C-N	294.0
C-S	259.0

Tabla 1.1 Energía del enlace Carbono-Nitrógeno y Carbono-Azufre

De tal manera que la hidrogenación de compuestos nitrogenados que presentan anillos aromáticos se ve favorecida por otra ruta de reacción distinta a la escisión directa del enlace C-N, esta ruta sería la hidrogenación, esto afectará la hidrodesulfuración de los compuestos que reaccionan por la ruta de hidrogenación.

### 1.1.1.3 HIDROGENACIÓN DE POLIAROMATICOS

La alimentación a una planta de hidrotratamiento presenta concentraciones elevadas de compuestos poliaromáticos, estos compuestos son saturados mediante el mecanismo de hidrogenación (estabilización de anillos aromáticos), de tal manera que afectan las reacciones de hidrotratamiento (hidrodesulfuración e hidrogenación) al existir una competencia por los sitios de adsorción del catalizador.

---

#### **1.1.1.4 EFECTO DEL NAFTALENO Y CARBAZOL EN LA HDS DE 4,6-DMDBT**

Los estudios realizados por Teh <sup>[6,7]</sup> demuestran que la hidrodesulfuración de los compuestos de azufre más refractarios (4,6-DMDBT) es inhibida por otros compuestos presentes en los destilados intermedios, tales como: naftaleno y carbazol.

El naftaleno afecta la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT, ya que se establece una competencia durante la adsorción sobre los sitios activos del catalizador. Sin embargo, una fracción de estos sitios permanece inmune al envenenamiento con naftaleno, lo cual favorece una recuperación en la reacción de hidrodesulfuración después de que una gran parte de naftaleno ha reaccionado.

El carbazol (para estos estudios se utilizó etilcarbazol) es un inhibidor más potente que el naftaleno, ya que la baja basicidad de este compuesto afecta la hidrodesulfuración de los compuestos de azufre más refractarios (4,6-DMDBT).

Al parecer, el carbazol y el 4,6-DMDBT tienen afinidad por los sitios de borde en el catalizador, ya que ambos compuestos presentan un sustituyente localizado en la posición  $\beta$  de los átomos de azufre y nitrógeno, respectivamente. De esta manera, reaccionan por la misma vía (hidrogenación).

Finalmente, el análisis cinético de estos compuestos indica que el carbazol tiene una capacidad de adsorción 9 veces mayor a la del 4,6-DMDBT, además la velocidad de adsorción del carbazol es 17 veces más rápida que la velocidad de reacción superficial. De esta manera, una pequeña cantidad de este compuesto puede retardar sustancialmente la velocidad de hidrodesulfuración.

## 1.1.2 DISEÑO DE CATALIZADORES

### 1.1.2.1 SOPORTE CATALITICO

#### ALUMINA

La  $Al_2O_3$  es un óxido metálico utilizado en una gran variedad de sistemas catalíticos, ya sea como catalizador o como soporte catalítico, este último punto es de vital importancia en el diseño de catalizadores de hidrotratamiento; ya que  $Al_2O_3$  normalmente se establece como el soporte comercial de estos catalizadores.

Para establecer el material de soporte de un catalizador se toman en cuenta ciertas características, en este ámbito  $Al_2O_3$  <sup>[21]</sup> presenta las siguientes:

1. La mayor propiedad de  $Al_2O_3$  es la variedad de fases de transición que presenta, las cuales se establecen sobre un gran rango de temperatura (Figura 1.4).

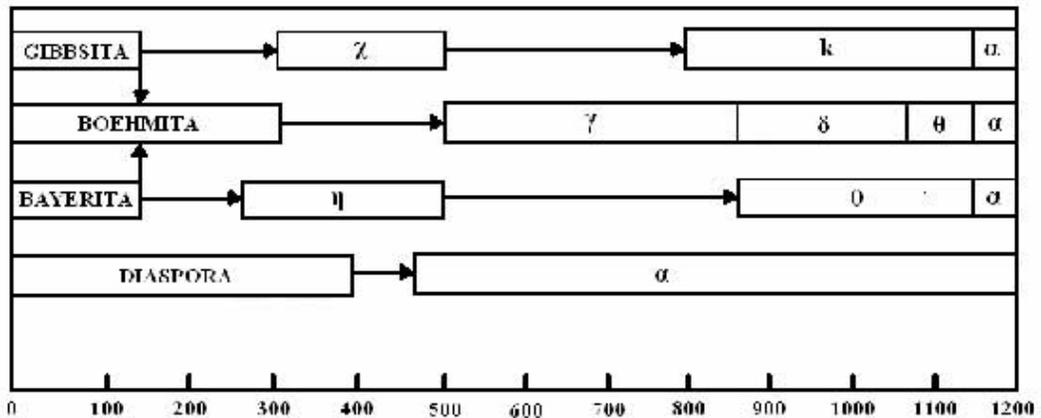


Figura 1.4 Fases de transición de  $Al_2O_3$  <sup>[21]</sup>

---

La  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta seis fases principales (Greek Letters): chi (  $\chi$  ), kappa (  $\kappa$  ), eta (  $\eta$  ), theta (  $\theta$  ), delta (  $\delta$  ) y gamma (  $\gamma$  ), en todos los casos, el último producto de deshidratación es el corundum (  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ). La naturaleza del producto obtenido depende del hidróxido precursor (gibbsita, bohemita, bayerita, entre otras) y de las condiciones de calcinación.

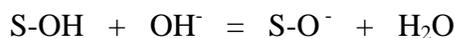
2. La  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se considera un anfotérico, lo cual significa que puede actuar como un ácido en un medio básico o como una base en un medio ácido.

En un medio ácido, la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  será polarizada positivamente, esto llevará a la adsorción de un anión contable, con S-OH simbolizando un grupo hidroxilo localizado en la superficie del soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la ionización puede ser representada mediante la ecuación:



$\text{Al}_2\text{O}_3$  se comporta como un adsorbedor de anión.

En un medio básico, la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  será polarizada negativamente, esto puede ser representado mediante la ecuación:



$\text{Al}_2\text{O}_3$  se comporta como un adsorbedor de catión.

3. El alto punto de fusión de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la identifica como un óxido refractario, lo cual significa que tiene excelentes características para dispersar los metales catalíticos finamente divididos, previendo la aglomeración o coalescencia.

4. El modelo superficial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta una coordinación octaédrica o tetraédrica para los iones de aluminio y octaédrica para los iones de oxígeno.

## ALUMINA MODIFICADA CON SILICE

La modificación o reemplazo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como soporte para catalizadores de hidrotratamiento es una alternativa eficiente, ya que existen otros compuestos que pueden ser capaces de reducir los problemas catalíticos que presenta  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como son: el área superficial, la interacción con los metales (Mo, Ni) y la actividad catalítica.

Una de estas alternativas es la modificación superficial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con otro óxido metálico como  $\text{SiO}_2$ , esta modificación puede generar cambios en la superficie del soporte, incrementando la actividad de los catalizadores.

Existen dos mecanismos para modificar superficialmente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{SiO}_2$  (SAC), ya que la depositación del compuesto precursor de  $\text{SiO}_2$  (Tetraetilortosilicato) sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puede realizarse en solución o como vapor químico.

***Depositación en solución:*** El compuesto precursor de  $\text{SiO}_2$  se adiciona a la fase de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente, la cual es previamente diluida en un sistema con propiedades altamente polares (alcohol de bajo peso molecular), normalmente etanol.

***Depositación de vapor químico:*** El compuesto precursor de  $\text{SiO}_2$  es evaporado y depositado como vapor químico sobre la fase de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente.

Estos mecanismos presentan diferentes niveles de modificación en la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; ya que la deposición de  $\text{SiO}_2$  en solución (bajas temperaturas) es mucho menor que la deposición de  $\text{SiO}_2$  como vapor químico (altas temperatura).

Esto puede ser demostrado con los estudios de Katada et. al. <sup>[22]</sup> (Figura 1.5), en donde se presentan diferentes niveles de deposición superficial de  $\text{SiO}_2$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a diferentes temperaturas y en función del tiempo de deposición.

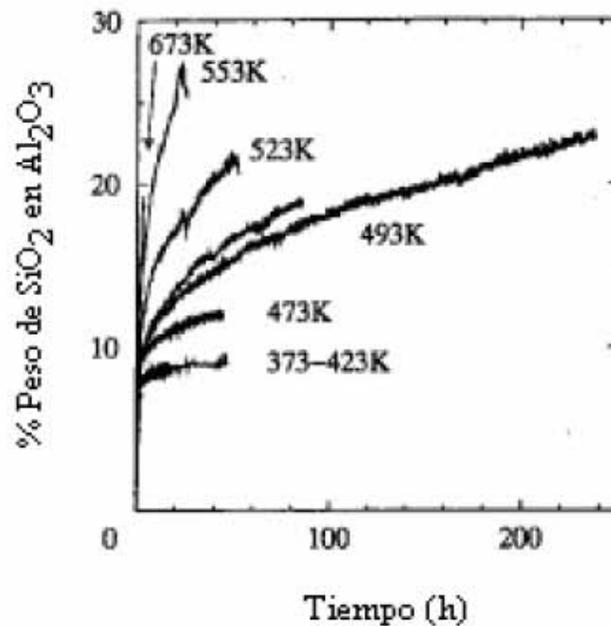


Figura 1.5 Deposición de  $\text{SiO}_2$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a diferentes temperaturas. <sup>[22]</sup>

Si se desea modificar parcialmente la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se pueden utilizar ambos mecanismos, por el contrario, si se desea modificar totalmente la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (formación de una monocapa o multicapas) es necesario utilizar la deposición de vapor químico (Figura 1.6).

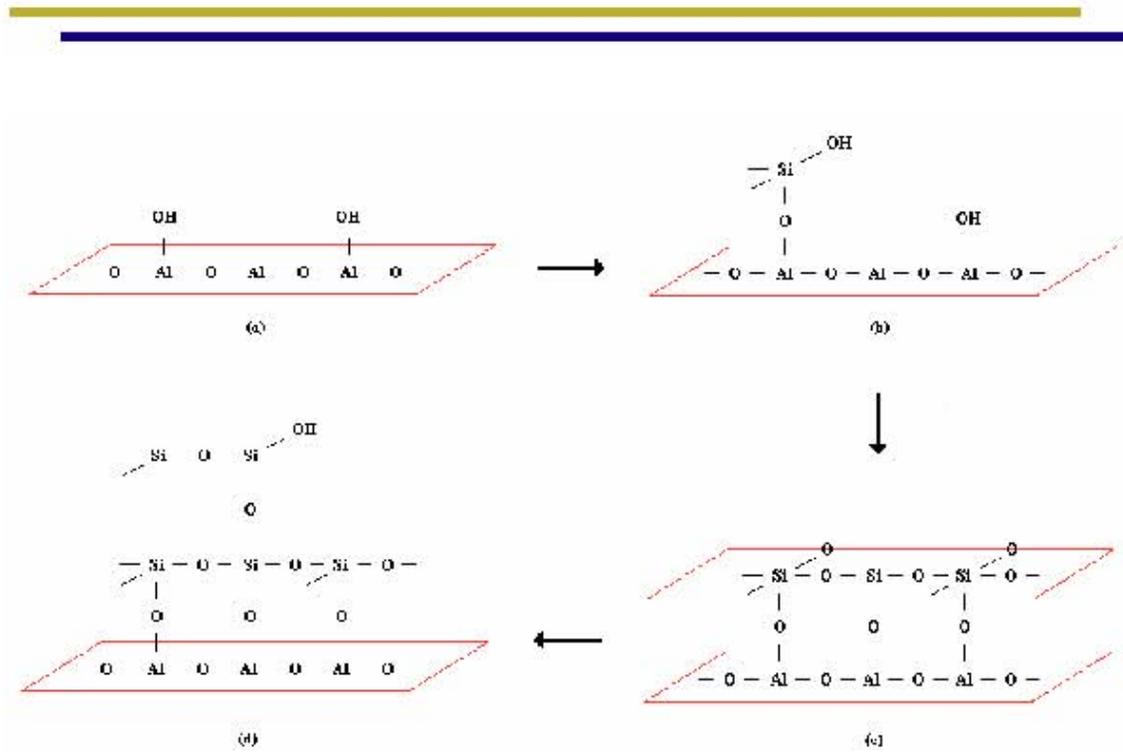


Figura 1.6 Modificación superficial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante la adición de  $\text{SiO}_2$ .

Estudios realizados <sup>[23]</sup> han demostrado que al inicio de la depositación, normalmente de 0 a 10 átomos-Si  $\text{nm}^{-2}$ , la concentración de grupos hidroxilo disminuye gradualmente, esto sugiere que  $\text{SiO}_2$  recubre los grupos  $\text{Al}-\text{OH}$ , aunque una fracción de ellos es convertida en  $\text{Si}-\text{OH}$  (b).

La monocapa de  $\text{SiO}_2$  se forma con 13 átomos-Si  $\text{nm}^{-2}$ , cubriendo totalmente la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en este punto, el número de átomos de silicio y aluminio superficiales son los mismos (c).

Al mismo tiempo, se establece que la concentración de grupos hidroxilo disminuye casi totalmente; ya que los átomos de silicio forman uniones con otros átomos de silicio vecinos, formando redes estructurales  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ .

Si se aumenta la depositación de  $\text{SiO}_2$  después de formar la monocapa ( $>13$  átomos-Si  $\text{nm}^{-2}$ ), se puede esperar un incremento en la concentración de grupos hidroxilo (d) hasta un punto en que se empieza a formar la doble capa Si-O-Si y consecuentemente vuelve a disminuir la concentración de los grupos hidroxilo.

Este comportamiento variable en la concentración de grupos hidroxilo puede ser demostrado mediante el estudio realizado por Niwa et. al. <sup>[24]</sup> (Figura 1.7), en donde se establece la concentración de grupos OH en función de la concentración de átomos de Si depositados sobre la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

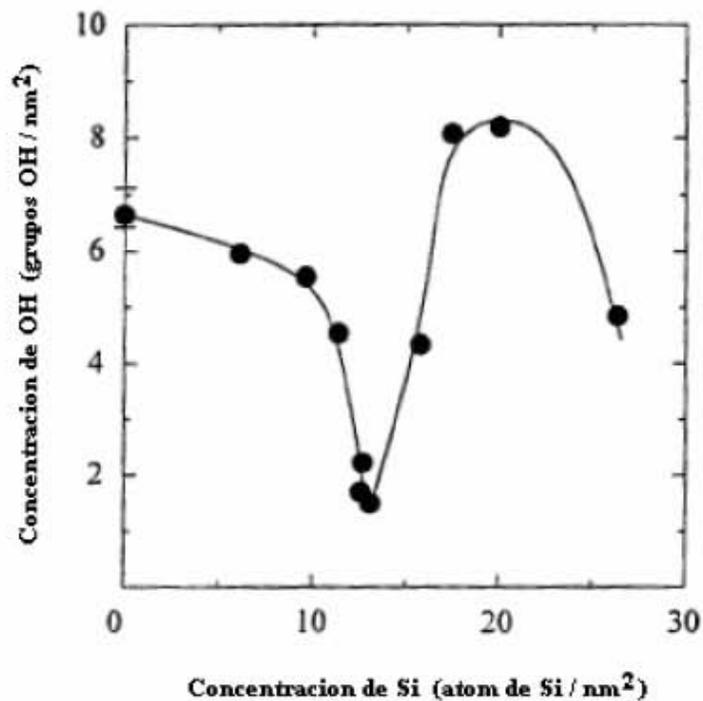


Figura 1.7 Concentración de grupos hidroxilo en función de la concentración de silicio depositado  
Evacuación previa a 673K. <sup>[24]</sup>

El punto mínimo de concentración de grupos OH ( $13 \text{ átomos-Si nm}^{-2}$ ) sugiere la formación de la monocapa de  $\text{SiO}_2$ .

De esta manera, se establece que al modificar la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{SiO}_2$  se presentan diferentes cambios superficiales, generando un soporte catalítico con propiedades superficiales distintas a las de otros soportes catalíticos antes estudiados ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Zeolitas).

A continuación se establecen algunas de las características esenciales de este soporte catalítico (SAC), tomando en cuenta que existen algunos estudios en la literatura. <sup>[22-25]</sup>

1. La depositación superficial de  $\text{SiO}_2$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  genera un soporte con alta estabilidad térmica, ya que se forma un enlace estable Si-O-Al, lo cual hace posible la formación de una capa ultradelgada.
2. Se considera un soporte ácido, ya que presenta especies Al-O-SiOH que generan una mayor acidez superficial, debido a que los sitios Si-OH presentan mayor acidez que los sitios Al-OH.
3. El área superficial del soporte permanece casi constante con respecto a la concentración de silicio depositado, por lo que no se confirma el bloqueo de poros en el soporte.
4. El grado de recubrimiento con  $\text{SiO}_2$  depende de la temperatura de depositación, a temperaturas menores de  $200^\circ\text{C}$  el porcentaje de recubrimiento es  $< 70\%$  (se presenta una saturación a bajas temperaturas de depositación).

### 1.1.2.2 CATALIZADOR

Una vez diseñado el soporte, es necesario establecer los componentes catalíticos que fungirán como precursor de la fase activa y promotor catalítico, esto sin tomar en cuenta otros agentes incorporados al catalizador (aditivos).

#### FASE ACTIVA

La fase activa de los catalizadores de hidrotratamiento puede estar constituida por un óxido metálico, normalmente de molibdeno (Mo) o tungsteno (W), este óxido metálico pasa de su fase oxidada a una fase sulfurada mediante el proceso de activación, generando los sitios activos responsables de la actividad.

Cuando se utiliza molibdeno (Mo), este interactúa con los grupos OH localizados sobre la superficie del soporte durante la calcinación (Figura 1.8), obteniendo una capa de Mo enlazado al soporte mediante el oxígeno.

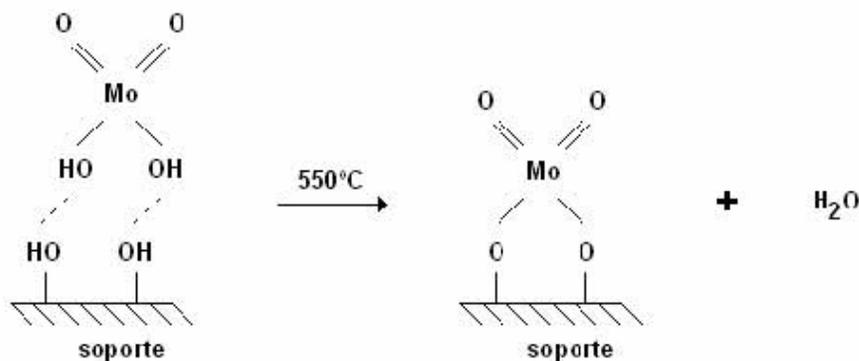


Figura 1.8 Reacción del molibdeno (Mo) con los grupos hidroxilo (OH) del soporte.

Durante el proceso de activación, el Mo pasa de su fase oxidada ( $\text{MoO}_3$ ) a su fase sulfurada ( $\text{MoS}_2$ ), formando capas de átomos de azufre-molibdeno-azufre (Figura 1.9).

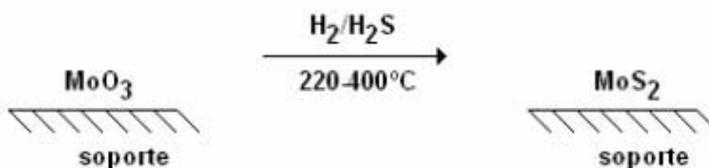


Figura 1.9 Reacción de activación de la fase oxidada.

## PROMOTOR

El promotor es una sustancia incorporada al catalizador en proporciones menores, lo cual permite mejorar las características de este material (actividad, selectividad o estabilidad). Los catalizadores de hidrotratamiento normalmente utilizan níquel (Ni) o cobalto (Co).

Para la hidrosulfuración, tanto el Co como el Ni elevan la actividad catalítica, el catalizador de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  promueve la ruta de desulfuración directa (DDS), mientras que el catalizador de  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  promueve la ruta de hidrogenación (HYD).<sup>[26,27]</sup>

Para la hidrogenación de aromáticos se han observado mejores conversiones al utilizar el catalizador de  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con respecto al catalizador de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ya que el Ni promueve mejor la ruta de hidrogenación.<sup>[28,]</sup>

# SINTESIS

CAPÍTULO

2

---

## 2.1 SINTESIS

Con el fin de desarrollar los objetivos planteados en el presente trabajo, se llevó a cabo la síntesis de catalizadores NiMo soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modificada superficialmente con  $\text{SiO}_2$  (NiMo-SAC).

Los soportes fueron preparados mediante una depositación en solución, mientras el precursor de la fase activa y el promotor fueron depositados sobre el soporte mediante el método de impregnación incipiente, respectivamente (Apéndice A).

### 2.1.1 PREPARACIÓN DE SOPORTES

Se prepararon cinco soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modificada con  $\text{SiO}_2$  (SAC), estableciéndose una relación porcentual de  $\text{SiO}_2$  de 0.0, 2.5, 5.0, 7.5 y 10.0 % en peso, el procedimiento empleado fue el siguiente (Figura 2.1):

- Calcinar la bohemita catapal “B” a  $550^\circ\text{C}$  durante 6h, utilizando una rampa de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , obteniendo así la fase de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- Agregar la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre los 40 ml de etanol anhidro, el cual es utilizado como medio disolvente.
- Adicionar el tetraetilortosilicato (TEOS) en la solución anterior, de acuerdo con el porcentaje en que se desea modificar la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

- Llevar a cabo la reacción química entre la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y la sal precursora de  $\text{SiO}_2$  (TEOS) a una temperatura de  $78^\circ\text{C}$  durante 24h.
- Filtrar a vacío la mezcla resultante y secar a temperatura ambiente.
- Secar en la estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 24h y calcinar a  $550^\circ\text{C}$  durante 4h, utilizando una rampa de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

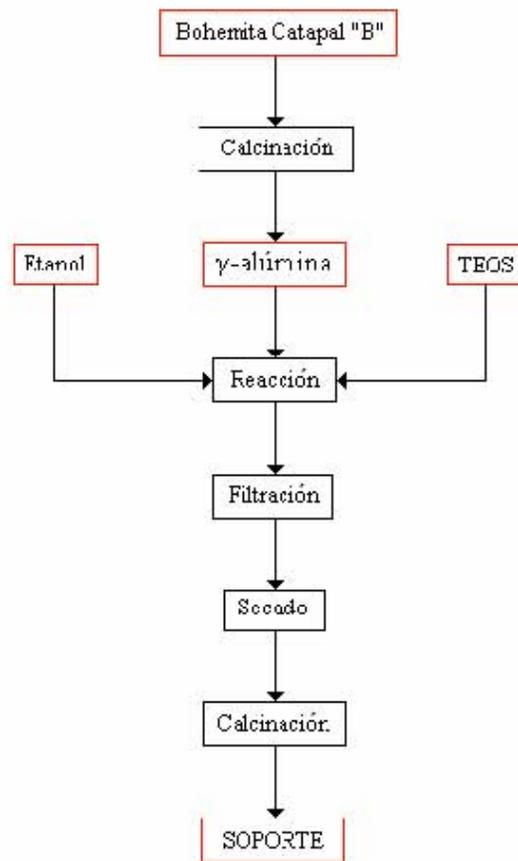


Figura 2.1 Diagrama de flujo para la preparación de soportes (SAC).

## 2.1.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los soportes preparados anteriormente se impregnaron con Mo y Ni, respectivamente, estableciéndose una carga de 2.8 átomos de Mo por nm<sup>2</sup> de soporte y una relación atómica de Ni con respecto a Mo igual a 0.3, como se muestra a continuación;

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mo}} = 0.3$$

Para la preparación de los catalizadores se empleó el método de impregnación incipiente, impregnando en primera instancia el precursor de la fase activa (Mo) y enseguida el promotor (Ni).

De acuerdo con los soportes obtenidos, se prepararon cinco catalizadores NiMo soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con SiO<sub>2</sub> (Figura 2.2):

- Impregnar el soporte con la cantidad adecuada de solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (HMA).
- Madurar durante 2h a temperatura ambiente, secar a 100°C durante 24h y calcinar a 500°C durante 3h.
- Impregnar con la cantidad adecuada de solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.
- Madurar durante 2h a temperatura ambiente, secar a 100°C durante 12h y calcinar a 500°C durante 3h.

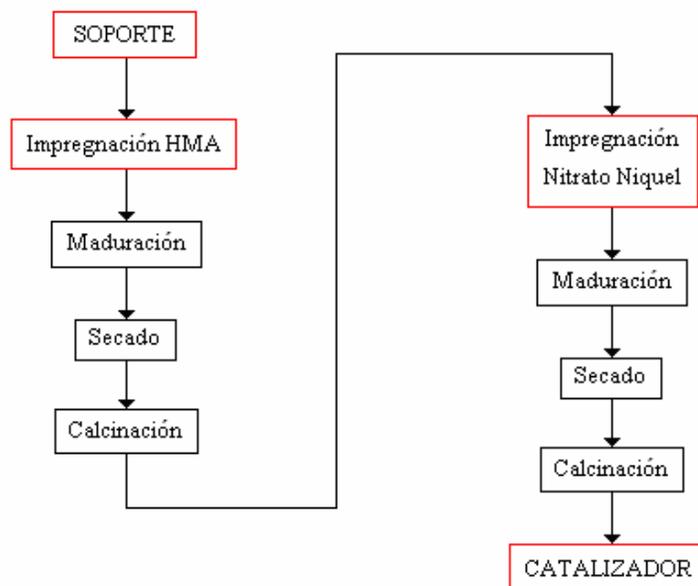


Figura 2.2 Diagrama de flujo para la preparación de catalizadores (NiMo-SAC).

En la Tabla 2.1 se presenta la nomenclatura con la que se designa a cada uno de los soportes y catalizadores preparados:

Catalizador	Clave
Soporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SAC 0.0
Soporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (97.5 %) – SiO <sub>2</sub> (2.5%)	SAC 2.5
Soporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (95.0 %) – SiO <sub>2</sub> (5.0%)	SAC 5.0
Soporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (92.5 %) – SiO <sub>2</sub> (7.5%)	SAC 7.5
Soporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (90.0 %) – SiO <sub>2</sub> (10.0%)	SAC 10.0
NiMo Soportado Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo-SAC 0.0
NiMo Soportado Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (97.5 %) – SiO <sub>2</sub> (2.5%)	NiMo-SAC 2.5
NiMo Soportado Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (95.0 %) – SiO <sub>2</sub> (5.0%)	NiMo-SAC 5.0
NiMo Soportado Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (92.5 %) – SiO <sub>2</sub> (7.5%)	NiMo-SAC 7.5
NiMo Soportado Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (90.0 %) – SiO <sub>2</sub> (10.0%)	NiMo-SAC 10.0

Tabla 2.1 Nomenclatura para los soportes y catalizadores preparados.

# CARACTERIZACIÓN

**CAPÍTULO**

**3**

---

## 3.1 CARACTERIZACIÓN

Las caracterizaciones fueron realizadas en la unidad de investigación en catálisis (UNICAT) a excepción de los análisis de difracción de rayos X, los cuales fueron realizados en la unidad de servicios de apoyo a la investigación (USAI), ambas instalaciones pertenecientes a la Facultad de Química.<sup>[29-31]</sup>

### 3.1.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido (SEM) proporciona una imagen detallada de la superficie de un material catalítico, es decir, se obtiene información acerca de la composición superficial del material (análisis elemental).

La teoría de funcionamiento de este equipo establece que una fuente de electrones es enfocada (a vacío) dentro de una sonda fina, la cual está localizada sobre la superficie de la muestra a analizar (Figura 3.1), conforme los electrones penetran la superficie, aparecen varias interacciones, esto produce la emisión de electrones o fotones de (o a través de) la superficie.

Una fracción razonable de los electrones emitidos puede ser recolectada mediante detectores apropiados, y el rendimiento puede ser utilizado para modular el brillo de un tubo de rayos catódicos (CRT), mediante el cual las entradas x-y son manejadas en sincronismo con los voltajes x-y que emite el rayo de electrones.

De tal manera que en el CRT se produce una imagen, en donde, cada punto que el rayo golpea en la muestra es registrado directamente hacia un punto correspondiente en la pantalla.

---

Las imágenes producidas en el SEM son de tres tipos: imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones localizados hacia atrás y gráficas de rayos X elementales. Los electrones secundarios y los electrones localizados hacia atrás son convencionalmente separados de acuerdo a sus energías.

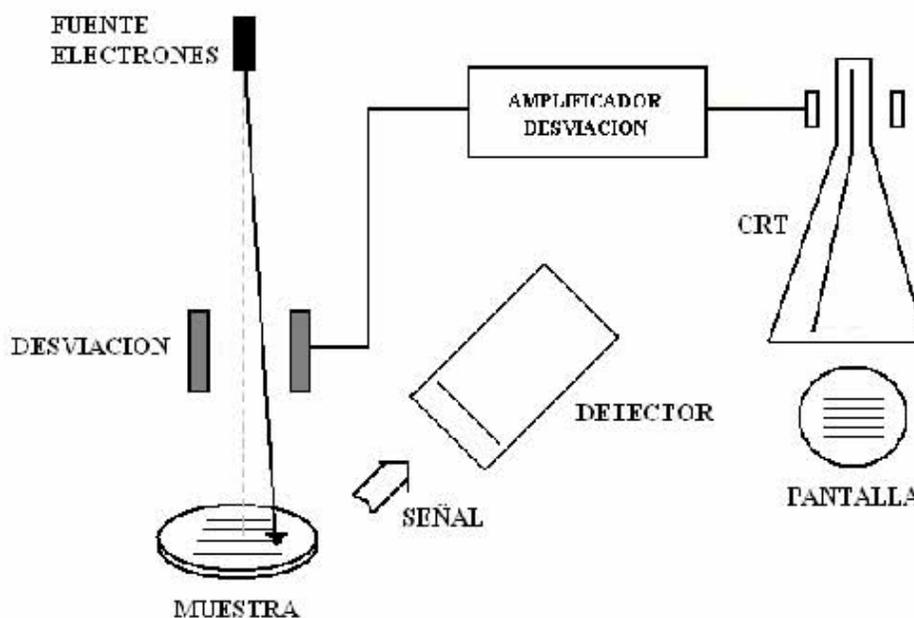


Figura 3.1 Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

La resolución del SEM puede acercarse a pocos nanómetros (3.5 nm), y puede operar ha aumentos que se ajustan fácilmente de 18x a 300,000x.

El análisis elemental de los soportes y de los catalizadores fue obtenido con un microanálisis marca OXFORD, modelo ISIS.

### 3.1.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización estructural y química de los materiales, estableciendo información sobre la morfología y grado de cristalinidad de los materiales.

Su teoría de funcionamiento se basa en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada bajo una columna de alto vacío (Figura 3.2).

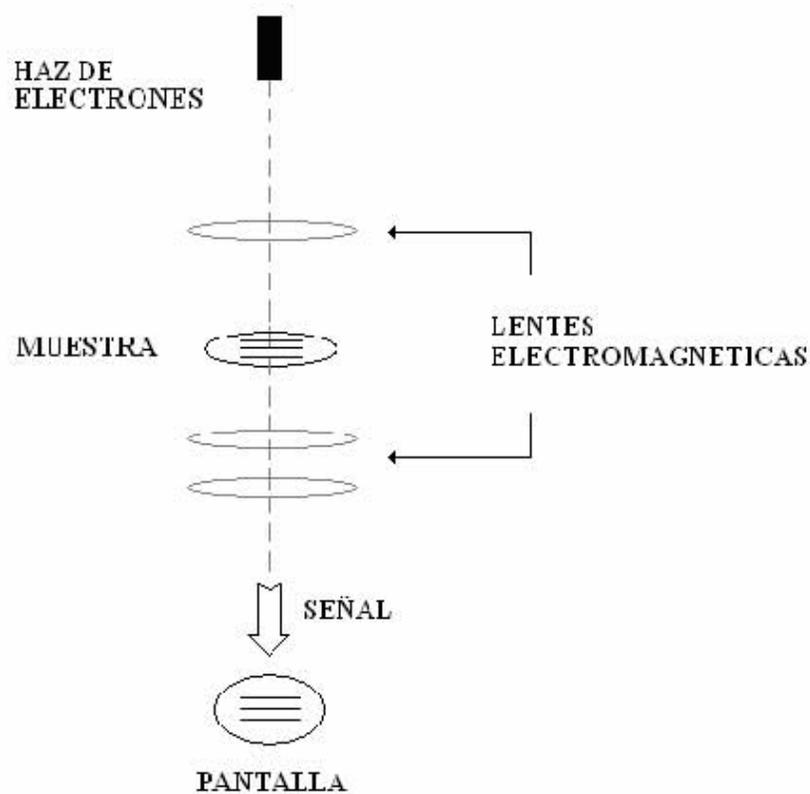


Figura 3.2 Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

El haz de electrones atraviesa la muestra que ha sido contrastada con átomos pesados, esto origina que los electrones del haz atraviesen la muestra o que choquen con un átomo de la muestra y desaparezcan.

El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente.

La resolución del TEM puede acercarse a pocos ángstrom (1.9 Å), y puede operar ha aumentos que se ajustan fácilmente de 100x a 1,500,000x.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los catalizadores en la zona de apreciación de los sulfuros fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión, marca JEOL, modelo 2010.

### **3.1.3 FISISORCIÓN DE N<sub>2</sub>**

El método más común para la obtención del área superficial de los materiales catalíticos se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida de estos, generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso (N<sub>2</sub>) adsorbido en equilibrio con su punto de ebullición normal (77K) y en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera.

Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas moleculares sobre la superficie, sin embargo, el área superficial se establece con la cantidad adsorbida correspondiente a una capa molecular (monocapa).

Cabe mencionar que el área superficial medida de esta manera puede no ser la efectiva para la catálisis; ya que solo algunas regiones de la superficie (centros activos) pueden ser efectivas para la quimisorción de un reactante, mientras que el nitrógeno puede ser adsorbido físicamente en una extensión superficial mucho mayor.

Además, cuando el catalizador se encuentra disperso en un soporte de área considerable, es posible que sólo una parte del área del soporte esté recubierta con átomos catalíticamente activos; ya que estos pueden estar aglomerados, disminuyendo así la actividad superficial.

El modelo matemático empleado para el tratamiento de los datos obtenidos por esta técnica es la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET):

$$\frac{p}{v(p^0 - p)} = \frac{1}{v_M c} + \frac{(c - 1)p}{c v p^0}$$

En donde,  $p^0$  es la presión de vapor a la temperatura de ebullición normal,  $c$  es una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido,  $p$  es la presión parcial del gas,  $v$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $p$ , y  $v_M$  es el volumen de gas necesario para formar una monocapa sobre la superficie del sólido.

De acuerdo con la ecuación anterior, una grafica de  $p / v(p^0 - p)$  en función de  $p/p^0$  es una línea recta, con los valores de la pendiente y de la ordenada al origen se obtiene el valor de  $v_M$ , con lo cual se calcula el valor del área específica del sólido:

$$S_{BET} = \left[ \frac{v_M N_0}{V} \right] \alpha$$

---

En donde  $N_0$  es el número de Avogadro,  $6.02310^{23}$  moléculas/mol,  $V$  es el volumen que ocupa una mol de gas en condiciones normales de presión y temperatura,  $22400 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , y  $\alpha$  es el área ocupada por una molécula de  $N_2$ .

El área específica de BET, el volumen de poro y el tamaño de poro de los soportes y de los catalizadores fueron obtenidos de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno ( $N_2$ ) a  $77\text{K}$  (temperatura de ebullición del nitrógeno líquido), utilizando un analizador automático Micromeritics ASAP 2000. Previo a las mediciones de fisisorción, todas las muestras fueron desgasificadas por 4h a  $270^\circ\text{C}$ .

### 3.1.4 POTENCIAL ZETA

Los datos de potencial zeta (PZ) y punto isoeléctrico (IEP) son muy útiles en el diseño de catalizadores; ya que permiten determinar el porcentaje de recubrimiento superficial de estos materiales después de impregnar algún componente.

La medición del potencial zeta se establece mediante una técnica llamada microelectroforesis, relacionada con la movilidad de las partículas, para ello se utiliza un microscopio estereoscópico de alta calidad, mediante el cual es posible observar las partículas coloidales que viajan a través de la celda electroforética.

Los electrodos localizados en cada una de las terminales de la celda electroforética (ánodo de molibdeno y cátodo de plata) proporcionan la energía necesaria para crear un campo eléctrico, de tal manera que las partículas coloidales son cargadas y se mueven a través del campo, estableciéndose una velocidad y dirección a partir de la cuales se determina el potencial zeta.

La magnitud del potencial zeta normalmente se establece en función del potencial hidrógeno (pH) de la solución que contiene el compuesto a analizar (Figura 3.3), para lo cual se realiza un estudio sobre el rango de pH conocido, modificando el pH de la muestra con soluciones ácidas o básicas, según sea el caso.

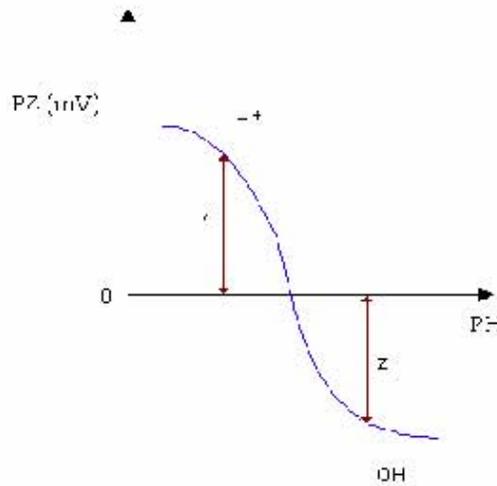
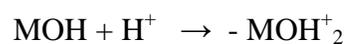


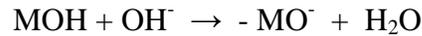
Figura 3.3 Potencial zeta (PZ) en función del pH de la solución.

Esta modificación en el pH de la muestra, genera una reacción superficial en las partículas coloidales, obteniendo partículas cargadas positivamente o negativamente, dependiendo de la solución modificadora.

La reacción de la superficie se hace más positiva cuando el pH disminuye (zona ácida), estableciéndose la siguiente reacción:



La reacción de la superficie se hace más negativa cuando el pH aumenta (zona básica), estableciéndose la siguiente reacción:



Una de las aplicaciones de esta técnica es la determinación del punto isoeléctrico de la muestra (Figura 3.4), el cual se define como el pH para el cual la sustancia analizada no presenta carga neta, es decir, no se ve arrastrada por algún campo eléctrico. Este punto representa la máxima estabilidad de una sustancia (movilidad iónica nula).

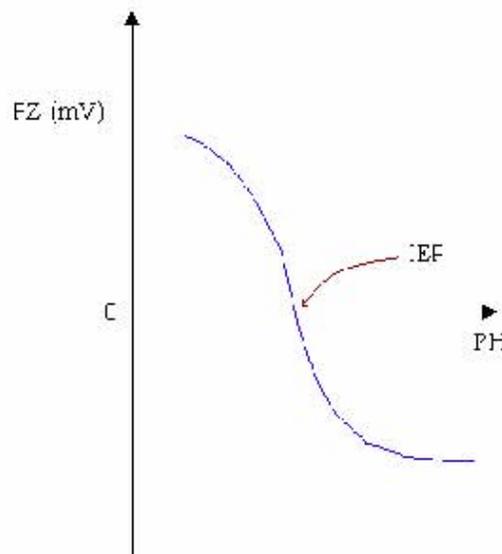


Figura 3.4 Punto isoeléctrico (IEP) en función del pH de la solución.

Los datos de potencial zeta y punto isoeléctrico de los soportes fueron obtenidos en la unidad Zeta-Meter 3.0+, utilizando un potencial de 100 mV, soluciones modificadoras de pH para la zona ácida (HCl 0.01 M) y para la zona básica (LiOH 0.01 M).

### 3.1.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica espectroscópica que permite identificar las fases cristalógicas de un material. La identificación se realiza comparando el espectro o difractograma del compuesto en estudio con las tarjetas de la American Society for Testing Materials (ASTM) que se encuentran en la base de datos del equipo de difracción.

Los rayos X son una radiación electromagnética con una longitud de onda que oscila entre 0.1 y 100 Å, esta radiación o bombardeo de electrones de alta energía interactúa con la materia de tal manera que el rayo incidente sobre el material cristalino es difractado en varias direcciones por lo átomos o iones del material (Figura 3.5).

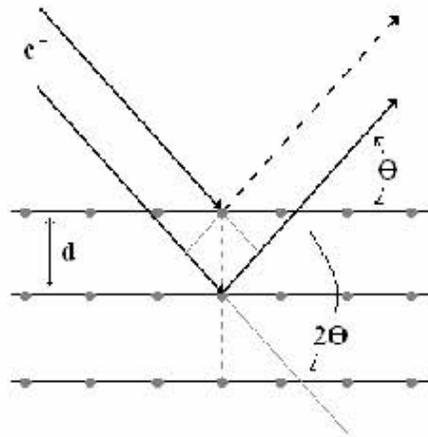


Figura 3.5 Esquema para la difracción de rayos x (DRX).

La mayoría de los cristales pueden tener muchos tipos de planos que atraviesan sus átomos, cada tipo de plano tiene una distancia interplanar específica dando lugar a un ángulo característico de rayos X difractados.

---

La relación entre la longitud de onda de los rayos X ( $\lambda$ ), la distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ), el ángulo ( $\theta$ ) y un número entero ( $n$ ), fue establecida geoméricamente por Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Esta ecuación expresa el requerimiento para que los rayos X aparezcan sólo a ciertos ángulos discretos, cuando la radiación de una longitud de onda incide sobre los planos de un cristal con ciertas distancias interplanares dadas por  $d_{hkl}$ .

Los espectros de rayos X fueron medidos en un rango de  $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  con un difractor Phillips PW 1050/25, usando una radiación Cu  $K\alpha$  con Fe filtrado ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) y una velocidad de goniómetro de  $1^\circ (2\theta) \text{ min.}^{-1}$ .

### 3.1.6 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los estudios de espectroscopia infrarroja (IR) son de gran interés para el diseño de catalizadores; ya que permiten identificar los grupos hidroxilo localizados sobre la superficie de los soportes preparados. El rango de la longitud de onda del infrarrojo medio oscila de  $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ .

La absorción de la radiación por una molécula orgánica en esta región produce una vibración, rotación o doblamiento de uno de sus enlaces, mientras el resto de la molécula permanece en su estado electrónico de reposo. Las absorciones más importantes en la región infrarroja son las vibraciones de estiramiento simple, ya que la mayoría de las moléculas orgánicas tienen enlaces sencillos (Figura 3.6).

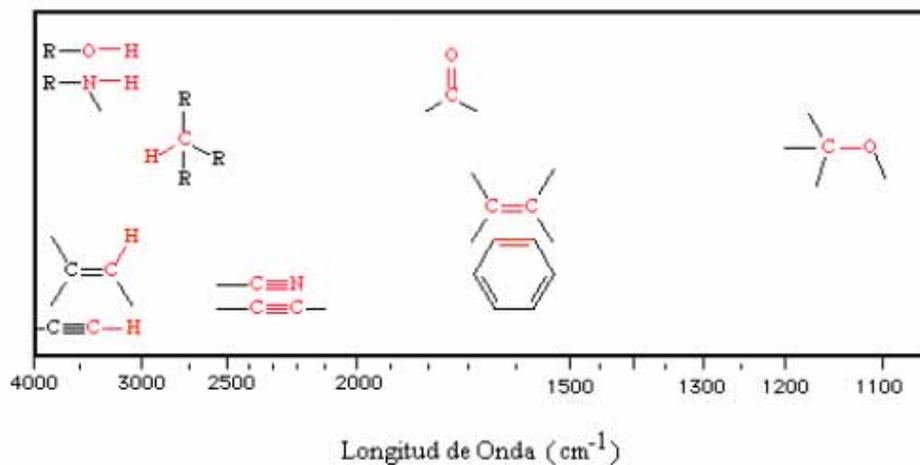


Figura 3.6 Rango de estudio de la espectroscopia infrarroja (IR).

La asimetría molecular es un requisito para la excitación mediante la radiación infrarroja, ya que las moléculas totalmente simétricas no presentan absorbancias en esta región, a menos que el estiramiento asimétrico o doblamientos transitorios sean posibles en estas moléculas.

El análisis en la región por debajo de los  $1500 \text{ cm}^{-1}$  puede ser demasiado complejo y a menudo se le conoce como “la región de la huella digital”, es decir, con esta región se identifica el tipo de molécula analizada.

Los espectros de la zona infrarroja para los soportes fueron obtenidos con un espectrofotómetro Magna-FTIR 760 Nicolet, utilizando una resolución de  $2 \text{ cm}^{-1}$  y 100 barridos por espectro. Antes del análisis las muestras fueron tratadas en vacío a  $500^\circ\text{C}$  durante 1 h, el peso promedio de las pastillas fue de  $0.008 \text{ g/cm}^2$

### 3.1.7 ADSORCIÓN DE PIRIDINA

Los sitios ácidos de Brønsted y Lewis son determinados mediante la adsorción de piridina en la superficie del soporte o del catalizador. La adsorción de la molécula de piridina se encuentra dentro de la longitud de onda del infrarrojo medio.

Los sitios ácidos de Brønsted adsorben la piridina para formar el ion piridinium, teniendo como referencia la banda en  $1545\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la piridina se coordina con los sitios ácidos de Lewis, generando una banda en  $1450\text{ cm}^{-1}$ .

Al calentar la muestra que contiene piridina adsorbida en su superficie, se puede observar que la desorción procede como una función de la temperatura de la muestra, por lo que se infiere que los sitios ácidos fuertes son los que se desorben a altas temperaturas y de esta manera se puede obtener una evaluación cuantitativa de la distribución de fuerza ácida presente en la superficie de un soporte o catalizador.

Se consideran como quimisorbidos sólo aquellos sitios presentes en el espectro por arriba de los  $200^{\circ}\text{C}$  (la piridina fisisorbida ha desaparecido), pero la distribución a bajas temperaturas también es importante para la caracterización del material.

Normalmente se toman las absorbancias integradas bajo la curva de las bandas a  $1545\text{ cm}^{-1}$  (Brønsted) y  $1450\text{ cm}^{-1}$  (Lewis) a diferentes temperaturas. En la región del espectro de  $1400$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$  (vibraciones del anillo aromático de la piridina) aparecen otras bandas, el análisis de estas bandas permite identificar los sitios ácidos definidos (Lewis o Brønsted) o conjugados (Brønsted-Lewis) del material, pero sólo las señales inicialmente descritas son tomadas para establecer la concentración de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis.

Los espectros de infrarrojo para los soportes y catalizadores fueron tomados después de la adsorción de piridina con un espectrofotómetro Magna-FTIR 760 Nicolet, utilizando una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$  y 100 barridos por espectro. En la línea de adsorción de piridina se efectuaron los tratamientos de desgasificación a 25, 100, 200 y 300°C, el peso promedio de las pastillas fue de  $0.008\text{ g/cm}^2$ .

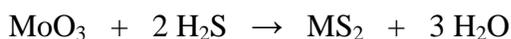
# EVALUACION CATALITICA

**CAPÍTULO**

**4**

#### 4.1 ACTIVACIÓN DE CATALIZADORES

Normalmente el catalizador se encuentra en su fase oxidada a condiciones ambientales, tomando en cuenta que es necesario llevarlo a su fase sulfurada (activación), se establece la siguiente reacción:



En donde M corresponde al metal precursor de la fase activa, siendo para este caso molibdeno (Mo).

El proceso de activación se lleva a cabo en un reactor de vidrio en forma de U con un plato poroso en donde se deposita el catalizador (Figura 4.1), es operado en forma continua y está equipado con un sistema de calentamiento y control de temperatura automático, así como un medidor de flujo con válvulas de aguja para facilitar el control de los gases ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ).

La secuencia experimental para llevar a cabo la activación del catalizador se presenta a continuación:

- Depositar el catalizador en el plato poroso del reactor (la cantidad depende del tipo de evaluación catalítica).
- Colocar el termopar en el termopozo del reactor.
- Hacer fluir una corriente de  $\text{N}_2$  por el reactor con un flujo aproximado de 25 ml/min.

- Calentar el reactor con un horno a una velocidad de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura de sulfuración de 400°C.
- Cuando el reactor haya alcanzado una temperatura de 80°C cambiar el flujo de N<sub>2</sub> por el de una mezcla H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>, la cual contiene 15.0% en peso de H<sub>2</sub>S y el resto de hidrógeno, a una velocidad de flujo de 40 ml/min. Al llegar a la temperatura de 400°C, la sulfuración se mantiene isotérmica durante 4 horas a presión atmosférica.
- Al término del tiempo de sulfuración, la muestra es enfriada lentamente con la mezcla de sulfuración hasta los 80°C y después con una corriente de N<sub>2</sub> hasta alcanzar la temperatura ambiente.

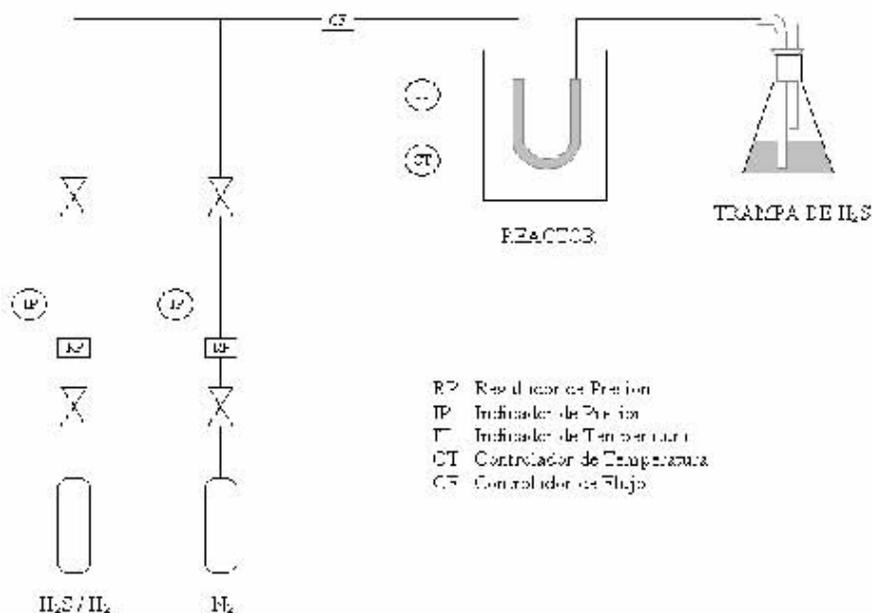


Figura 4.1 Equipo de sulfuración empleado en la activación de catalizadores.

## 4.2 EVALUACIÓN CATALITICA

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor por lotes (300 ml) marca Parr de acero inoxidable tipo 316 para trabajar a una presión máxima de 3000 psi (Figura 4.2). Se cuenta con un manómetro bourdon de acero inoxidable con una lectura de 0 a 2000 psi, un disco de ruptura de inconel con presión de relevo de 2000 psi, una válvula de acero inoxidable para suministro de gases de alimentación, una válvula de acero inoxidable para la toma de la muestra líquida, una válvula de acero inoxidable para la descarga y purga del gas de reacción, un sistema de agitación magnética para mantener la concentración y la temperatura homogénea, y un sistema indicador y controlador de temperatura DIP basado en un termocople de hierro constantano (tipo J).



Figura 4.2 Reactor batch empleado en la evaluación catalítica

Para evitar su oxidación, el catalizador activado es transvasado al reactor batch en una atmósfera inerte de Argon (Ar), en donde previamente es colocada la mezcla reaccionante. El reactor es ensamblado y la atmósfera de aire es desplazada con argon, posteriormente se adiciona el hidrógeno hasta la presión de trabajo requerida.

#### **4.2.1 HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO**

Para esta reacción, 0.15 g de catalizador fueron activados y transvasados en el reactor batch, la mezcla reaccionante estaba compuesta de 40 ml de n-hexadecano y 1.0 g de naftaleno (solución 3.0% en peso de naftaleno).

La reacción se llevó a cabo a 320°C y una presión de 1200 psi durante 3 horas, siendo tomada una muestra cada hora.

#### **4.2.2 HIDRODESULFURACIÓN DE 4,6-DMDBT**

Para esta reacción, 0.2 g de catalizador fueron activados y transvasados en el reactor batch, la mezcla reaccionante estaba compuesta de 40 ml de n-decano y 0.2 g de 4,6-DMDBT (solución 0.1% en peso de azufre).

La reacción se llevó a cabo a 300°C y una presión de 1200 psi durante 3 horas, siendo tomada una muestra cada hora.

#### **4.2.3 EFECTO DEL NAFTALENO Y CARBAZOL EN LA HDS DE 4,6- DMDBT**

Para cada reacción, 0.2 g de catalizador fueron activados y transvasados en el reactor batch, la mezcla reaccionante estaba compuesta de:

1. 40 ml de n-decano y 0.2 g de 4,6-DMDBT (solución 0.1% en peso de azufre).

2. 40 ml de n-decano, 2.6 g de naftaleno (solución 8.0% en peso de naftaleno) y 0.2 g de 4,6-DMDBT (solución 0.1% en peso de azufre).
3. 40 ml de una mezcla 70% en peso de n-decano y 30% en peso de m-xileno, 1.6 g de naftaleno (solución 5.0% en peso de naftaleno), 0.2 g de 4,6-DMDBT (solución 0.1% en peso de azufre) y 0.04 g de carbazol (solución 0.01% en peso de nitrógeno).

Las reacciones se llevaron a cabo a 300°C y una presión de 1200 psi durante 6 horas, siendo tomada una muestra cada hora.

### **4.3 ANALISIS CROMATOGRAFICO**

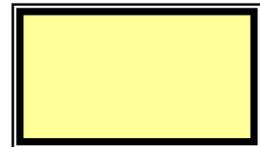
Las muestras obtenidas durante la reacción fueron analizadas en un cromatógrafo HP 6890, con una columna HP-1 de 100 m x 0.025 mm y un detector de ionización de flama.

Con el propósito de establecer los compuestos presentes en las muestras obtenidas, se generó un programa que determina el compuesto en función de su tiempo de retención (en algunos casos se utilizó el espectro de masas para identificar algún componente), este programa fue cargado previo al análisis de las muestras obtenidas.

# RESULTADOS

**CAPÍTULO**

**5**



## 5.1 CARACTERIZACIÓN

### 5.1.1 ANALISIS ELEMENTAL

Primeramente se realizó el estudio para los soportes (Tabla 5.1), los resultados indican que  $\text{SiO}_2$  fue depositada sobre la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de acuerdo con los valores de diseño; ya que la variación entre los datos de preparación y los datos obtenidos mediante el análisis elemental es muy pequeña, por lo tanto, para los estudios subsecuentes se utiliza la nomenclatura de diseño.

SOPORTE	SAC 0.0	SAC 2.5	SAC 5.0	SAC 7.5	SAC 10.0
% Peso Elemento					
Al	52.86	51.37	49.98	49.05	47.28
Si	0.00	1.38	2.60	3.43	4.99
O	47.14	47.25	47.42	47.52	47.73
% Peso Atómico					
Al	39.92	38.80	37.74	37.02	35.66
Si	0.00	1.00	1.89	2.49	3.61
O	60.08	60.20	60.37	60.49	60.73
% Peso Compuesto					
$\text{Al}_2\text{O}_3$	100.00	97.35	94.43	92.67	89.85
$\text{SiO}_2$	0.00	2.65	5.57	7.33	10.15

Tabla 5.1 Análisis elemental de los soportes (SAC).

Posteriormente se realizó el estudio para los catalizadores (Tabla 5.2), se establece que el molibdeno (Mo) fue impregnado sobre los soportes en la cantidad previamente establecida (2.8 átomos Mo por  $\text{nm}^2$ ); ya que los resultados muestran una concentración de 2.98 átomos Mo por  $\text{nm}^2$ .

CATALIZADOR	NiMo-SAC 0.0	NiMo-SAC 5.0	NiMo-SAC 10.0
% Peso Elemento			
Al	42.66	40.88	39.97
Si	0.00	1.75	2.91
Ni	3.55	3.47	3.17
Mo	9.92	9.65	9.48
O	43.87	44.25	44.47
% Peso Atómico			
Al	35.24	33.68	32.79
Si	0.00	1.38	2.30
Ni	1.25	1.15	1.10
Mo	2.40	2.33	2.29
O	61.11	61.46	61.52
% Peso Compuesto			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80.61	77.25	75.51
SiO <sub>2</sub>	0.00	3.75	6.23
NiO	4.51	4.43	4.04
MoO <sub>3</sub>	14.88	14.57	14.22

Tabla 5.2 Análisis elemental de los catalizadores (NiMo-SAC).

Otro resultado generado por el análisis elemental anterior, es la obtención de la relación en peso atómico ( $Ni / Ni + Mo$ ) utilizada para impregnar el promotor catalítico (Ni). El valor obtenido mediante el análisis elemental es de 0.33, similar al establecido durante el diseño (0.3).

Finalmente, partiendo de estudios realizados <sup>[28]</sup> se establece que el promotor en su fase oxidada (NiO) presenta un valor porcentual idóneo (4.0 a 5.0% en peso de NiO) para catalizadores de hidrotreatmento.

### 5.1.2 RECUBRIMIENTO SUPERFICIAL

Con el objeto de establecer el grado de recubrimiento superficial obtenido al depositar  $\text{SiO}_2$  sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se determinó el potencial zeta y el punto isoeléctrico de cada uno de los soportes en función de su pH superficial (Figura 5.1):

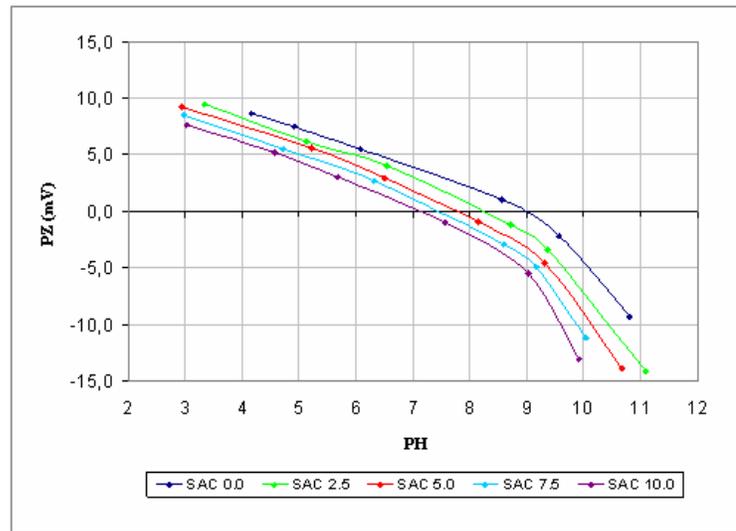


Figura 5.1 Potencial zeta de los soportes (SAC).

Los resultados muestran un ligero desplazamiento del punto isoeléctrico ( $\text{IEP}_c$ ) de los soportes (pH más ácido) conforme se aumenta el contenido de  $\text{SiO}_2$  (Tabla 5.3).

SOPORTE	$\text{IEP}_c$
SAC 0.0	9.00
SAC 2.5	8.26
SAC 5.0	7.78
SAC 7.5	7.45
SAC 10.0	7.12

Tabla 5.3 Punto isoeléctrico de los soportes (SAC).

Después de obtener el  $IEP_C$  para cada soporte, se determinó el porcentaje de recubrimiento superficial (ASC) de  $SiO_2$  sobre  $\gamma-Al_2O_3$ , utilizando para ello la ecuación de Gil-Llambias. <sup>[32]</sup>

$$ASC = \frac{M_S^{-1} (IEP_S - IEP_C)}{(M_M^{-1} - M_S^{-1})(IEP_C - IEP_S) + M_M^{-1} (IEP_S - IEP_M)} \times 100$$

En donde;  $M_S$  se define como el peso molecular del soporte ( $M_{Al_2O_3} = 101.96$  g/mol),  $M_M$  es el peso molecular de la fase soportada ( $M_{SiO_2} = 60.08$  g/mol),  $IEP_S$  es el punto isoeléctrico del soporte ( $IEP_{Al_2O_3} = 9.0$ ),  $IEP_M$  es el punto isoeléctrico de la fase soportada ( $IEP_{SiO_2} = 2.0$ ) e  $IEP_C$  es el punto isoeléctrico de cada uno de los soportes.

Los resultados muestran un porcentaje de recubrimiento superficial inferior al 20% (Figura 5.2); valores similares se presentan en los trabajos realizados por Katada <sup>[22-24]</sup> a estas condiciones de preparación.

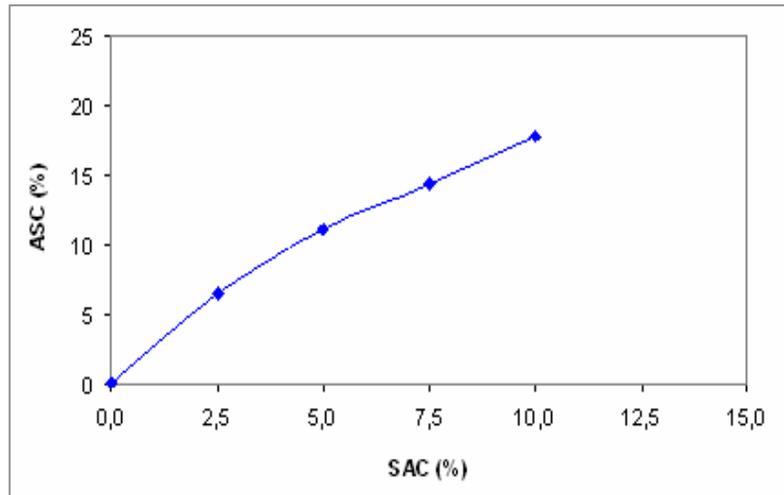


Figura 5.2 Porcentaje de recubrimiento superficial (ASC) de  $SiO_2$  sobre  $Al_2O_3$ .

### 5.1.3 FISISORCIÓN DE N<sub>2</sub>

Los valores de área específica y tamaño de poro promedio (Tabla 5.4) muestran una ligera disminución al aumentar el contenido de SiO<sub>2</sub> en el soporte, algo parecido ocurre después de impregnar Mo y Ni, respectivamente.

SiO <sub>2</sub>	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)			Tamaño Poro Promedio (Å)		
	SAC	Mo-SAC	NiMo-SAC	SAC	Mo-SAC	NiMo-SAC
0.0	242	217	206	68	67	64
2.5	235	210	187	67	66	64
5.0	227	198	183	67	66	63
7.5	225	193	178	67	65	63
10.0	223	193	176	66	64	63

Tabla 5.4 Propiedades texturales de los soportes (SAC) y catalizadores (NiMo-SAC).

De tal manera que la modificación superficial del soporte con SiO<sub>2</sub> presenta un efecto similar a las impregnaciones posteriores: disminución del área específica, disminución del volumen de poro y disminución del diámetro de poro (desplazamiento de la banda hacia la izquierda), esto se demuestra al analizar la distribución de tamaño de poro de soportes y catalizadores (Figura 5.3). Además, se puede establecer que estos materiales son monomodales (Apéndice B.1).

Las isothermas de adsorción-desorción (Apéndice B.2) son del tipo H1, esta clase de histéresis es característica de los sólidos que tienen diferentes tamaños de boca y cuerpo del poro, o que presentan un comportamiento diferente en la adsorción y desorción de poros casi cilíndricos.

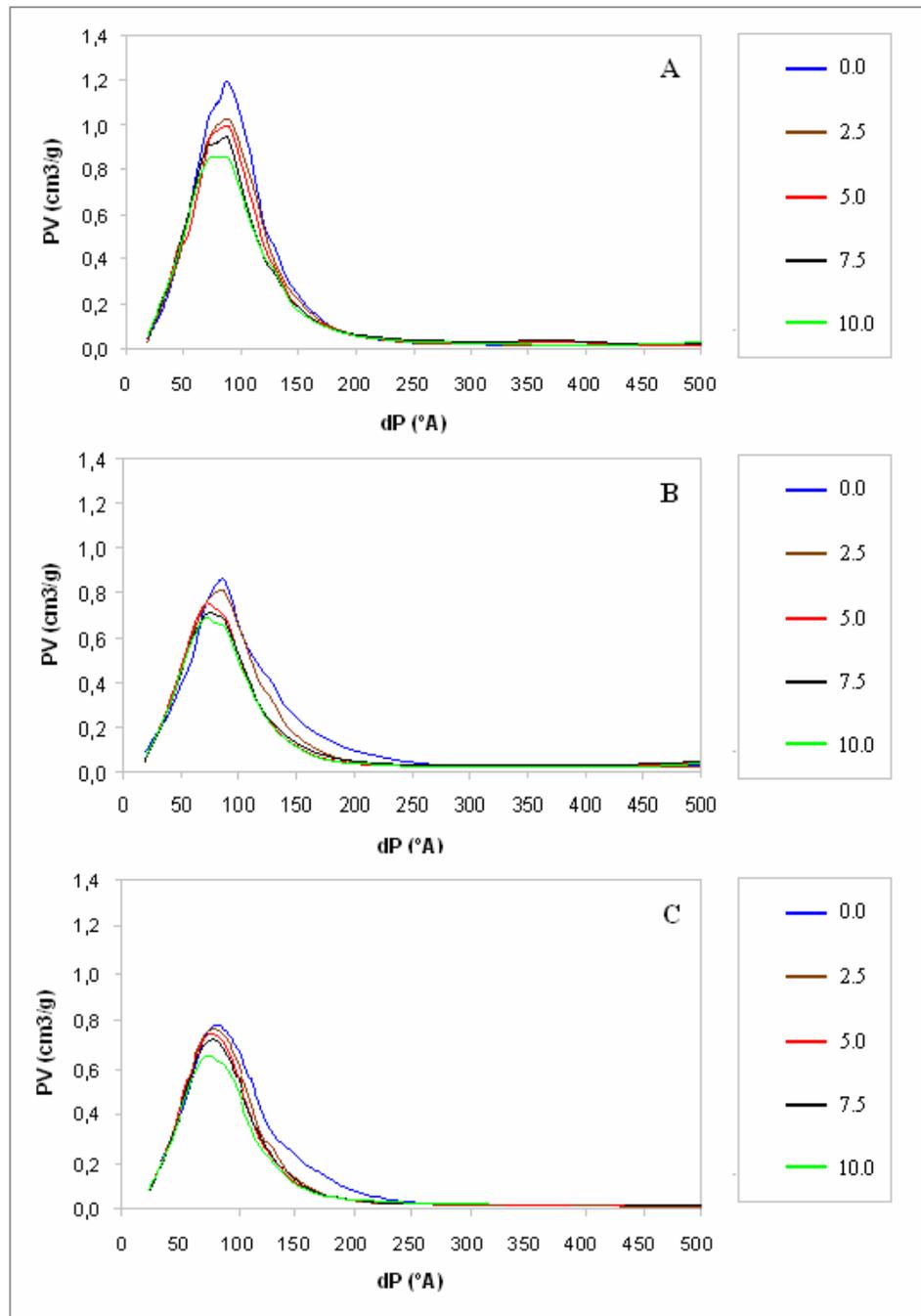


Figura 5.3 Distribución de tamaño de poro de soportes SAC (A), catalizadores Mo-SAC (B) y catalizadores NiMo-SAC (C).

### 5.1.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Con el objeto de identificar las fases cristalógicas de los soportes (SAC) y los catalizadores (Mo-SAC y NiMo-SAC), se realizó el análisis de difracción de rayos X (DRX) para estos materiales. [33-35]

El difractograma de los soportes SAC (Figura 5.4) muestra en primera instancia los picos característicos de la fase cristalina de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $37.0^\circ$ ,  $46.0^\circ$  y  $67.0^\circ$ ), no se observa la presencia de la fase cristalina de  $\text{SiO}_2$  ( $21.0^\circ$ ). Tomando en cuenta que el equipo utilizado identifica cristales de hasta  $40\text{\AA}$ , se establece que  $\text{SiO}_2$  está dispersa sobre la superficie de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

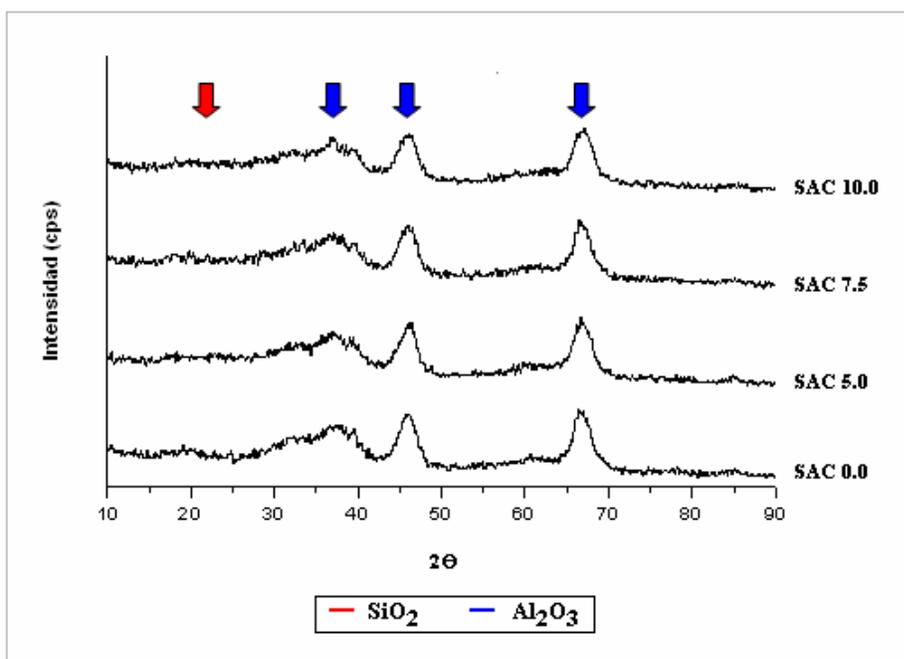


Figura 5.4 Difractograma correspondiente a los soportes (SAC).

El difractograma de los catalizadores Mo-SAC (Figura 5.5) no muestra la presencia de la fase cristalina de  $\text{MoO}_3$  sobre la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pura, sin embargo, se observan picos característicos de esta fase ( $23.0^\circ$  y  $26.0^\circ$ ) al modificar la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{SiO}_2$ , esto explica la débil energía de interacción de las fases  $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3$ .

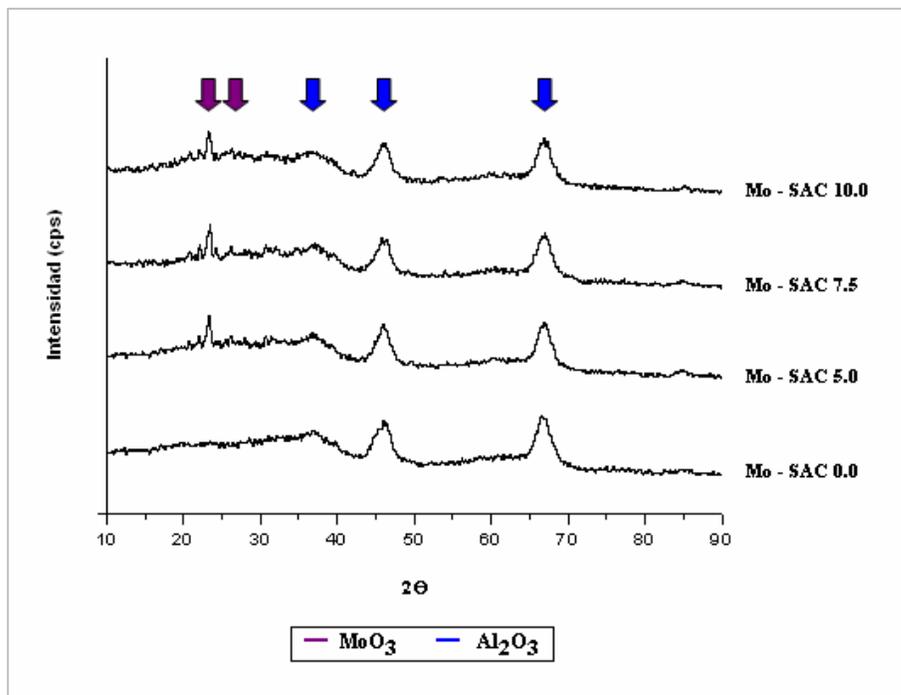


Figura 5.5 Difractograma correspondiente a los catalizadores (Mo-SAC).

El difractograma de los catalizadores NiMo-SAC (Figura 5.6) no muestra la presencia de la fase cristalina de NiO ( $37.2^\circ$  y  $43.0^\circ$ ), sin embargo, hay una disminución de la fase cristalina  $\text{MoO}_3$ , lo cual puede deberse a la formación de especies  $\text{NiMoO}_4$  durante la calcinación (las especies de Mo migran hacia la solución de precursor de Ni, después son depositadas en forma más dispersa sobre la superficie del soporte, inducidas por la presencia del ion  $\text{Ni}^{+2}$ ) [36].

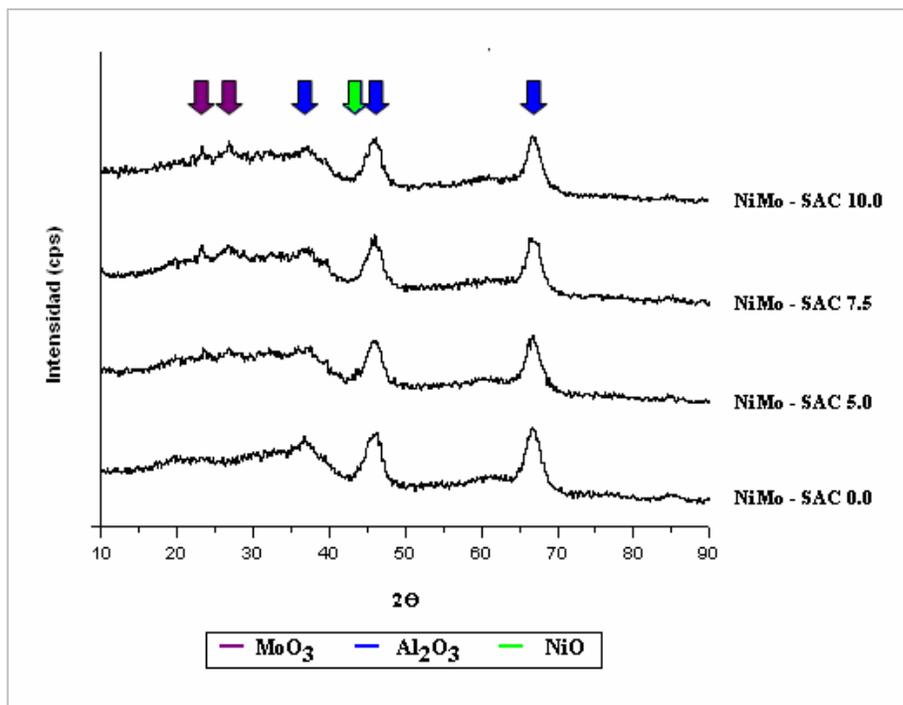


Figura 5.6 Difractograma correspondiente a los catalizadores (NiMo-SAC).

Después de llevar a cabo este análisis, se eliminó el soporte SAC 2.5, ya que presentaba características similares a las del soporte SAC 0.0, siendo el objetivo de este estudio crear un soporte con propiedades superficiales diferentes.

### 5.1.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Con el objeto de identificar los grupos hidroxilo presentes en los soportes (SAC), se obtuvo el espectro infrarrojo de estos materiales después de ser evacuados durante 1 h a  $500^\circ\text{C}$  (Figura 5.7).<sup>[37-39]</sup>

El espectro IR de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura (SAC 0.0) presenta bandas asignadas a grupos OH superficiales en 3790, 3775, 3730 y 3680 cm<sup>-1</sup> (Apéndice B.3), la intensidad de estas bandas disminuye conforme se modifica la superficie de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con SiO<sub>2</sub>.

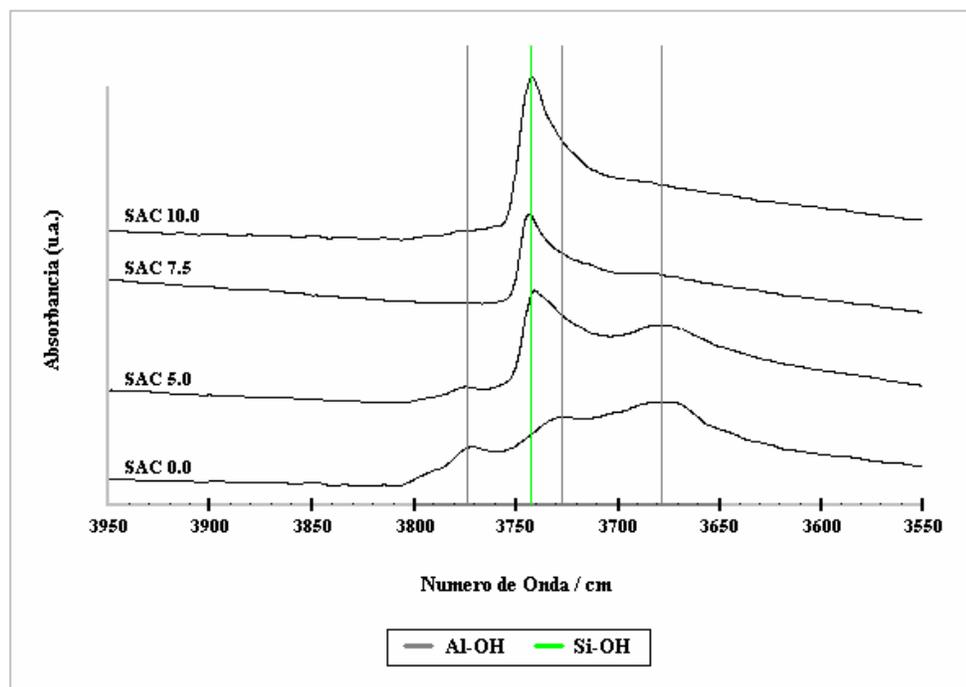


Figura 5.7 Espectro infrarrojo de soportes (SAC). Evacuación a 500°C durante 1h

Los soportes modificados con SiO<sub>2</sub> (SAC 5.0, SAC 7.5, SAC 10.0) muestran una banda en 3745 cm<sup>-1</sup>, la cual es asignada a grupos silanol (Si-OH), el número de estos grupos aumenta conforme se incrementa el contenido de SiO<sub>2</sub>.

Cabe mencionar que la banda asignada a estos grupos silanol presenta una asimetría con respecto a la banda asignada a grupos silanol de SiO<sub>2</sub> pura<sup>[40]</sup>, tomando en cuenta lo anterior, se puede establecer la presencia de grupos OH anclados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> en el rango de 3730 a 3740 cm<sup>-1</sup>.

### 5.1.6 ADSORCIÓN DE PIRIDINA

Con el objeto de identificar el tipo y la fuerza de los sitios ácidos presentes en los soportes (SAC) y catalizadores (NiMo-SAC), se realizó la adsorción de piridina, analizando los resultados mediante IR.<sup>[41,42]</sup>

Después de analizar todas las muestras (Apéndice B.4), se observa la presencia de varios sitios de adsorción para la piridina (1610, 1545, 1490 y 1450  $\text{cm}^{-1}$ ). La banda en 1450  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a piridina coordinada en sitio ácido del tipo Lewis ( $\nu_{19b}$ ), la banda en 1545  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a piridina adsorbida en un sitio ácido del tipo Brønsted ( $\nu_{19b}$ ), y las bandas a 1490 y 1610  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a sitios ácidos conjugados Brønsted-Lewis.

Para el estudio de los sitios ácidos, se analizarán solamente las bandas asignadas a sitios del tipo Lewis (1450  $\text{cm}^{-1}$ ) y sitios del tipo Brønsted (1545  $\text{cm}^{-1}$ ), ya que los sitios conjugados no pueden ser cuantificados.

Los espectros IR de los soportes (SAC) y catalizadores (NiMo-SAC) muestran una similitud en la posición de las bandas, por lo tanto, se analiza cualitativamente la fuerza de estos sitios ácidos en función del contenido de  $\text{SiO}_2$  en el soporte y la temperatura de evacuación de la piridina.

Al aumentar el contenido de  $\text{SiO}_2$  en el soporte, se observa:

1. Una disminución en la intensidad de la banda en 1450  $\text{cm}^{-1}$  (disminuye el número de sitios ácidos de Lewis).
2. Un ligero desplazamiento de la banda en 1450  $\text{cm}^{-1}$  hacia un mayor número de onda, esto puede generar un sitio ácido de Lewis más fuerte ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

3. Un aumento en la intensidad de la banda en  $1545\text{ cm}^{-1}$  después de impregnar el precursor de la fase activa (Mo).

Al aumentar la temperatura de desorción de piridina de 25 hasta  $300^{\circ}\text{C}$ , se observa:

1. Una disminución en la intensidad de la banda en  $1450\text{ cm}^{-1}$  (disminuye el número de sitios ácidos de Lewis).
2. Los soportes con mayor cantidad de  $\text{SiO}_2$  presentan una menor variación en la intensidad de la banda en  $1450\text{ cm}^{-1}$ , indicando que los sitios de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  son más estables que los sitios de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
3. Una disminución en el número de sitios ácidos de Brønsted ( $1545\text{ cm}^{-1}$ ).

### 5.1.7 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN

Con el objeto de identificar el tipo de arreglo que presentan los cristales de sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) después de activar el catalizador, se realizó el análisis de microscopía electrónica de transmisión (Figura 5.8).

Las micrografías muestran diferencias en el arreglo de los cristales de  $\text{MoS}_2$  conforme se modifica el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{SiO}_2$ . El catalizador NiMo-SAC 0.0 presenta cristales de  $\text{MoS}_2$  aislados (una o dos capas), mientras que el catalizador NiMo-SAC 10.0 presenta cristales de  $\text{MoS}_2$  apilados (varias capas).

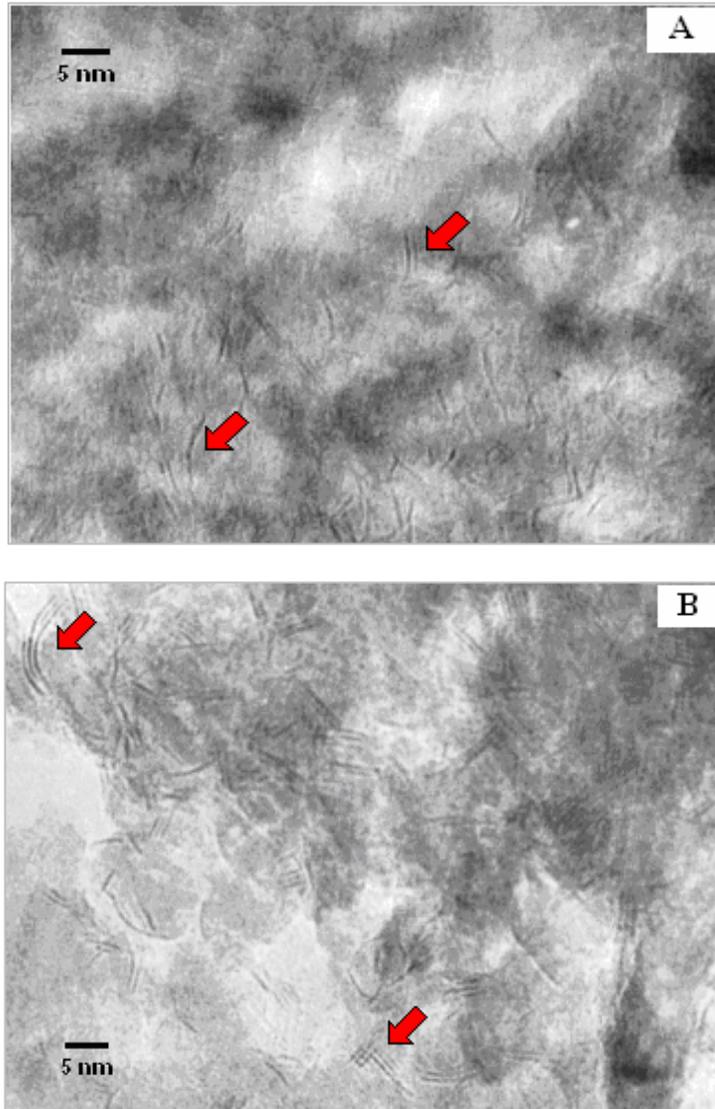


Figura 5.8 HREM de catalizadores NiMo-SAC 0.0 (A) y NiMo-SAC 10.0 (B).

De acuerdo con los estudios realizados por Tøpsoe <sup>[8]</sup>, la presencia de cristales de MoS<sub>2</sub> aislados (NiMo-SAC 0.0) se atribuye a sitios activos de tipo I (NiMoS-I), sin embargo, al modificar la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con SiO<sub>2</sub> (NiMo-SAC 10.0) se presentan cristales de MoS<sub>2</sub> apilados, esto puede deberse a la formación de sitios activos de tipo II (NiMoS-II).

## 5.2 ACTIVIDAD CATALITICA

### 5.2.1 HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO

Con el objeto de evaluar la capacidad de hidrogenación de los catalizadores, se llevó a cabo la hidrogenación de naftaleno, obteniendo los valores de conversión de naftaleno con respecto al tiempo (Figura 5.9).

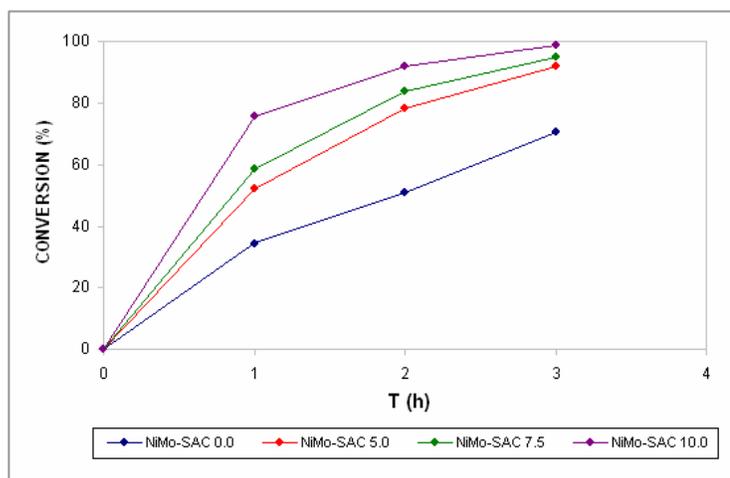


Figura 5.9 Conversión de naftaleno (320°C, 1200 psi, n-hexadecano).

Los valores de conversión final para cada uno de los catalizadores después de 3 horas de reacción son los siguientes (Tabla 5.5):

CATALIZADOR	CONVERSION (%)
NiMo-SAC 0.0	70.6
NiMo-SAC 5.0	91.9
NiMo-SAC 7.5	94.8
NiMo-SAC 10.0	98.7

Tabla 5.5 Conversión final de Naftaleno (320°C, 1200 psi, 3 h, n-hexadecano).

Partiendo de los resultados obtenidos, se determinó la constante de rapidez de reacción para la hidrogenación de naftaleno <sup>[43]</sup> (Apéndice C.1). La reacción es considerada de pseudo-primer orden ( $n = 1.0$ ), el valor de la constante de rapidez de reacción para cada uno de los catalizadores se muestra a continuación (Tabla 5.6):

CATALIZADOR	$k_N$ ( $h^{-1}$ )
NiMo-SAC 0.0	0.3231
NiMo-SAC 5.0	0.6110
NiMo-SAC 7.5	0.7173
NiMo-SAC 10.0	1.0155

Tabla 5.6 Constante de rapidez de reacción ( $n = 1.0$ ,  $H_2$  en exceso).

Los productos principales de la reacción de hidrogenación de naftaleno son: tetralina y decalinas (cis-decalina y trans-decalina), el esquema simplificado de reacción se muestra a continuación (Figura 5.10):



Figura 5.10 Esquema simplificado de la reacción de hidrogenación de naftaleno.

El análisis de los productos de la hidrogenación de naftaleno (tetralina y decalinas) en porcentaje de área bajo la curva (análisis cromatográfico) con respecto al tiempo de reacción se presenta a continuación (Figura 5.11):



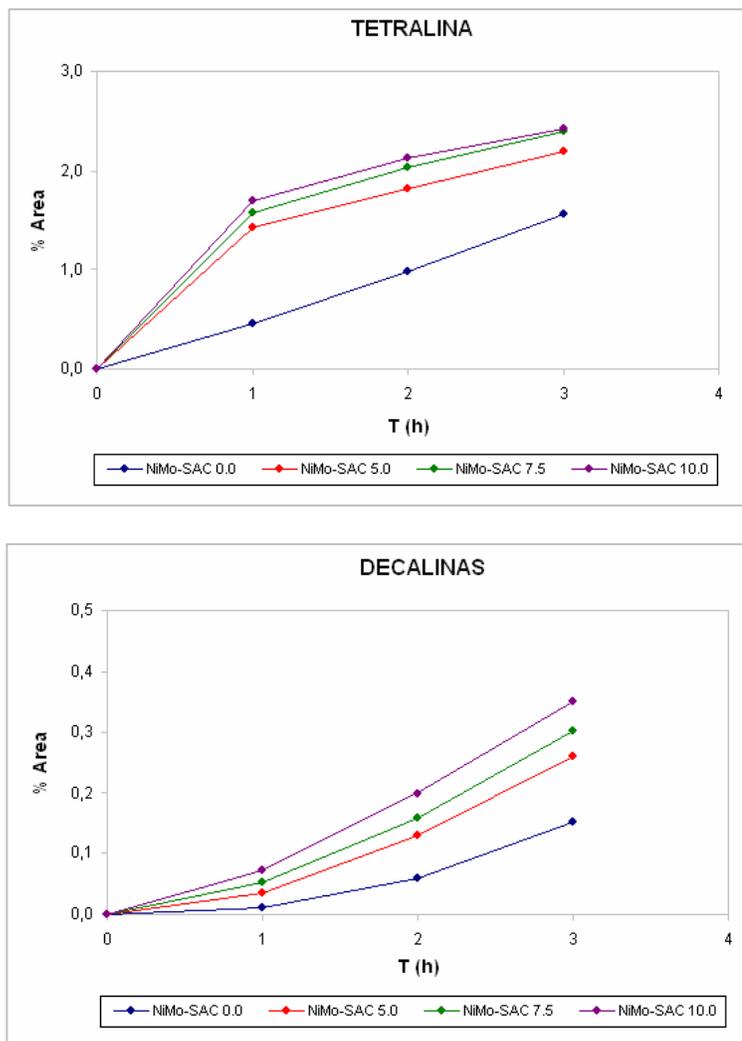


Figura 5.11 % de área bajo la curva de tetralina y decalinas en la hidrogenación de naftaleno (320 °C, 1200 psi, 3 h, n-Hexadecano).

Los resultados de esta evaluación indican que conforme se aumenta el contenido de SiO<sub>2</sub> en el soporte del catalizador, aumenta la conversión de naftaleno, ya que se mejora la capacidad de hidrogenación (lo anterior se ve reflejado en el incremento de los valores de la constante de rapidez de reacción).

En cuanto a los productos de reacción, la tetralina se identifica como el principal producto, sin embargo, al aumentar el contenido de  $\text{SiO}_2$  en el soporte del catalizador, se observa un mayor rendimiento a decalinas, debido a que los catalizadores con mayor contenido de  $\text{SiO}_2$  son capaces de hidrogenar ambos anillos del naftaleno.

No se observan productos derivados del rompimiento de un anillo bencénico, de tal manera que la ruta de craqueo catalítico no se favorece con estos catalizadores.

### 5.2.2 HIDRODESULFURACIÓN DE 4,6-DMDBT

Con el objeto de evaluar la capacidad de hidrodesulfuración de los catalizadores, se llevó a cabo la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT, obteniendo los valores de conversión de 4,6-DMDBT con respecto al tiempo (Figura 5.12).

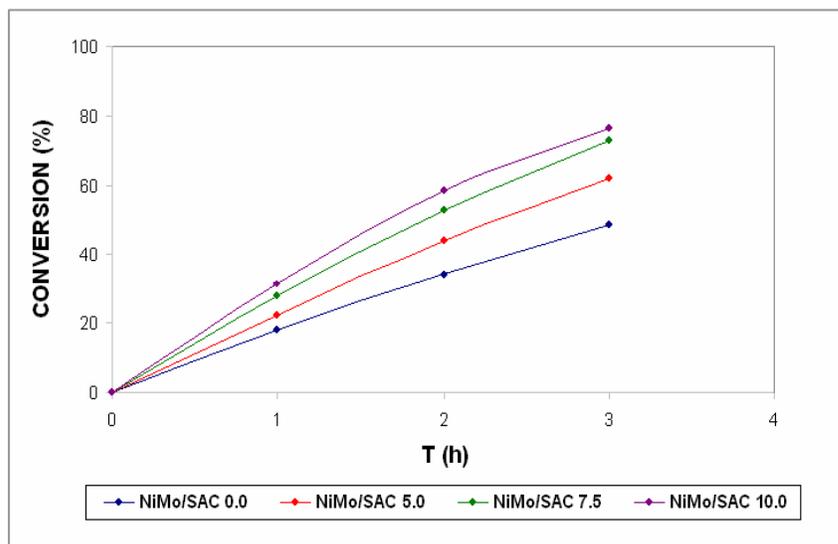


Figura 5.12 Conversión de 4,6-DMDBT (300 °C, 1200 psi, n-decano).

Los valores de la conversión final para cada uno de los catalizadores después de 3 horas de reacción son los siguientes (Tabla 5.7):

CATALIZADOR	CONVERSION (%)
NiMo-SAC 0.0	48.5
NiMo-SAC 5.0	61.8
NiMo-SAC 7.5	72.8
NiMo-SAC 10.0	76.4

Tabla 5.7 Conversión final de 4,6-DMDBT (300 °C, 1200 psi, 3 h, n-Decano).

Partiendo de los resultados obtenidos, se determinó la constante de rapidez de reacción para la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT <sup>[44]</sup> (Apéndice C.2). La reacción es considerada de pseudo-primer orden ( $n = 1.0$ ), el valor de la constante de rapidez de reacción para cada uno de los catalizadores se muestra a continuación (Tabla 5.8):

CATALIZADOR	$k_{HDS} (h^{-1})$
NiMo-SAC 0.0	0.1389
NiMo-SAC 5.0	0.1820
NiMo-SAC 7.5	0.2315
NiMo-SAC 10.0	0.2745

Tabla 5.8 Constante de rapidez de reacción ( $n = 1.0$ ,  $H_2$  en exceso).

Los productos principales de la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT se establecen mediante dos rutas de reacción: hidrogenación (HYD) y desulfuración directa (DDS). Mediante la ruta de hidrogenación se obtiene el metilciclohexiltolueno (MCHT) y el dimetildiciclohexilo (DMDCH), y mediante la ruta de desulfuración directa se obtiene el dimetildifenilo (DMDFL), el esquema simplificado de la reacción se muestra a continuación (Figura 5.13):

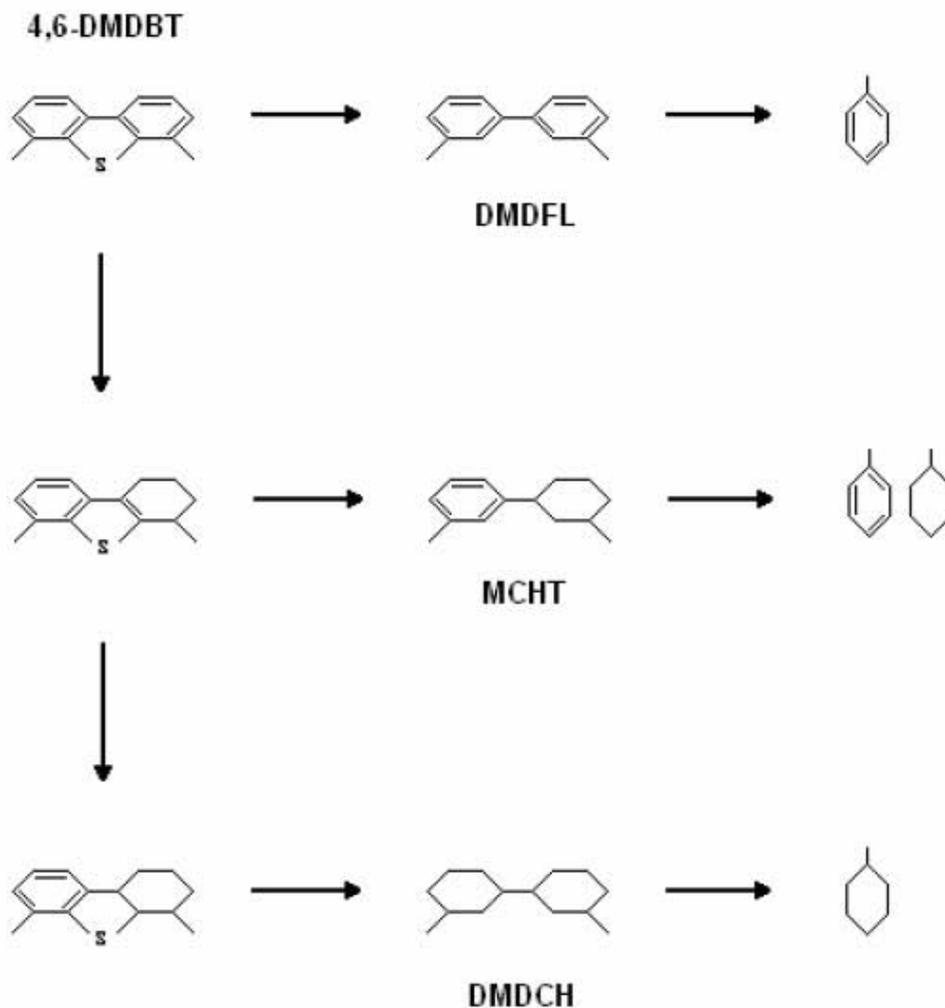


Figura 5.13 Esquema simplificado de la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.

El análisis de los productos de la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT (MCHT, DMDCH y DMDFL) en porcentaje de área bajo la curva (análisis cromatográfico) con respecto al tiempo de reacción se presenta a continuación (Figura 5.14):

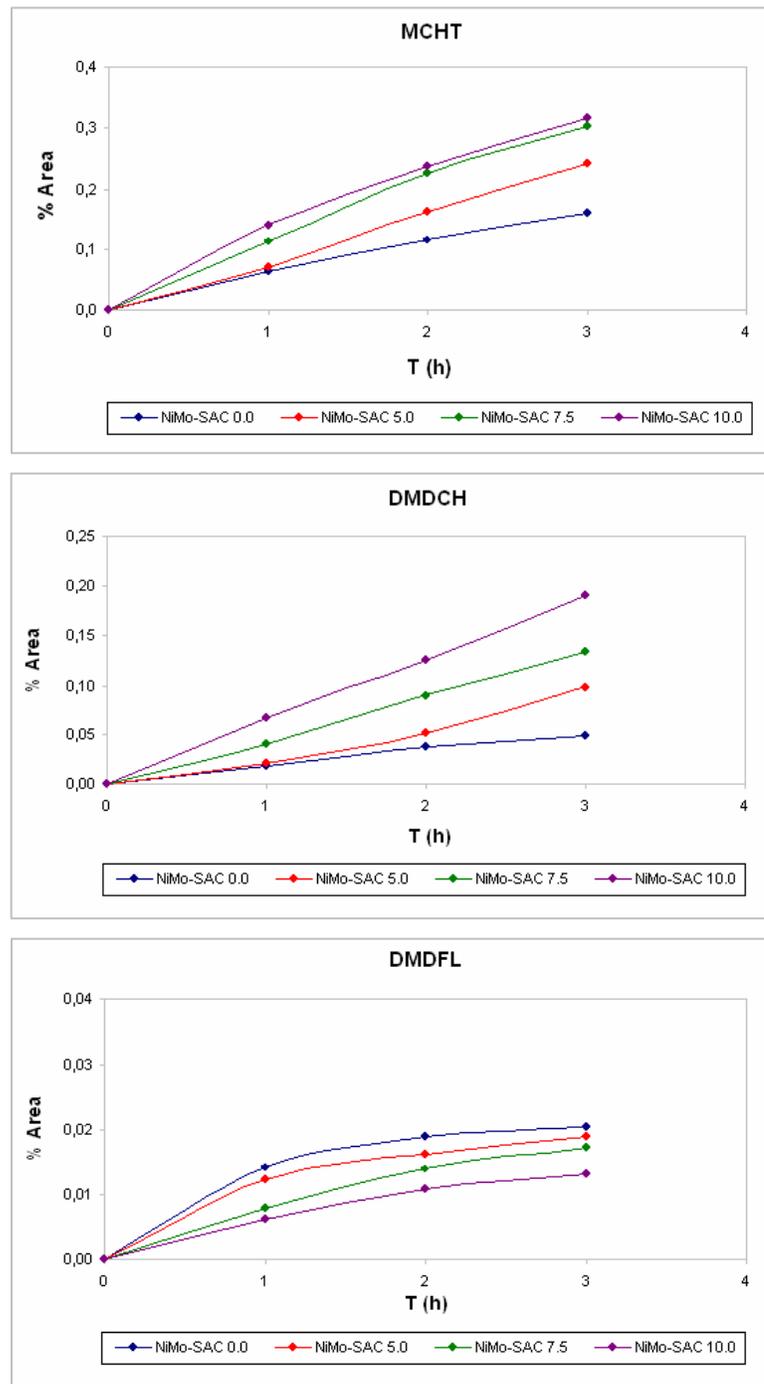


Figura 5.14 % de área bajo la curva de MCHT, DMDCH y DMDFL en la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT (300 °C, 1200 psi, 3 h, n-Decano).

Estudios realizados <sup>[4,13]</sup> han agrupado los productos mediante dos rutas de reacción: hidrogenación (HYD) y desulfuración directa (DDS), de tal manera que para la ruta de hidrogenación se asocian el MCHT y DMDCH, mientras que para la ruta de desulfuración directa sólo se toma en cuenta el DMDFL (Figura 5.15):

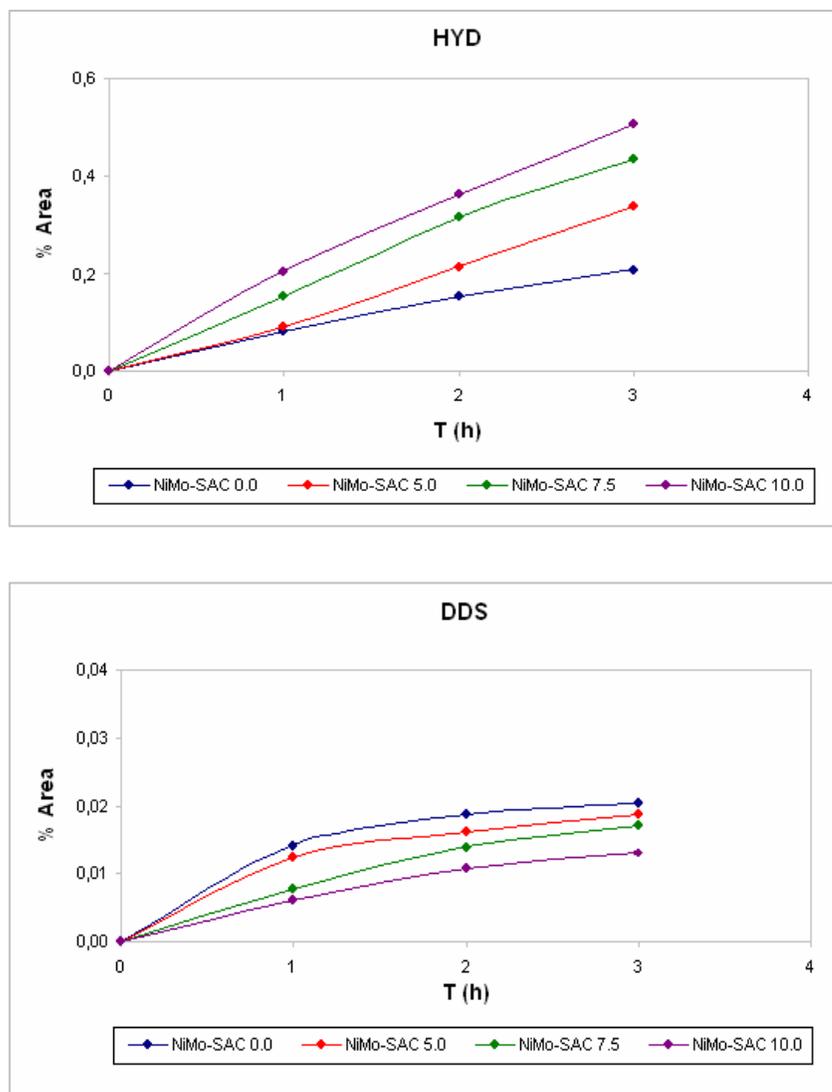


Figura 5.15 % de área bajo la curva de la ruta de HYD y DDS en la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT (300 °C, 1200 psi, 3 h, n-Decano).

Finalmente, se obtiene el valor de  $\theta$  (relación de productos de la ruta hidrogenación y la ruta de desulfuración directa) para una conversión de 4,6-DMDBT del 40%;

$$\theta(X_{4,6} \rightarrow 0.4) = \frac{\text{HYD}_{40\%}}{\text{DDS}_{40\%}}$$

Los valores de esta relación son los siguientes (Tabla 5.9):

CATALIZADOR	HYD <sub>40%</sub>	DDS <sub>40%</sub>	$\theta_{40\%}$
NiMo-SAC 0.0	0.175	0.019	9.2
NiMo-SAC 5.0	0.190	0.016	11.9
NiMo-SAC 7.5	0.230	0.011	20.9
NiMo-SAC 10.0	0.260	0.007	34.7

Tabla 5.9 Relación de productos (HYD/DDS) para una conversión de 40%.

Los resultados de esta evaluación muestran que conforme se aumenta el contenido de SiO<sub>2</sub> en el soporte del catalizador, aumenta la conversión de 4,6-DMDBT, ya que se favorece la ruta de hidrogenación, siendo esta ruta la que presenta una mayor aportación en la hidrodesulfuración de este compuesto.

Esto se ve reflejado en el incremento de los valores de la constante de rapidez de reacción, así como también por el incremento en la relación de productos de ambas rutas de reacción ( $\theta_{40\%}$ ).

Para la ruta de hidrogenación (HYD), el MCHT se identifica como el principal producto, sin embargo, al aumentar el contenido de SiO<sub>2</sub> en el soporte del catalizador, se observa un mayor rendimiento de DMDCH.

---

El aumento en el rendimiento de DMDCH se debe al incremento en la capacidad de hidrogenación.

Para la ruta de desulfuración directa (DDS), el DMDFL se identifica como el único producto, se observa una disminución de DMDFL conforme se aumenta el contenido de SiO<sub>2</sub> en el soporte del catalizador, ya que los sitios activos del catalizador favorecen la ruta de hidrogenación (puede presentarse la hidrogenación de DMDFL).

### **5.2.3 EFECTO DEL NAFTALENO Y CARBAZOL EN LA HDS DE 4,6-DMDBT**

Con el objeto de evaluar el efecto de los compuestos nitrogenados y poliaromáticos en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT, se utilizó carbazol y naftaleno para dicho estudio. <sup>[6,7,45]</sup>

Se establecen los sistemas evaluados:

(A) → 4,6-DMDBT (1000 ppm)

(B) → 4,6-DMDBT (1000 ppm) , Naftaleno (8.0% en peso)

(C) → 4,6-DMDBT (1000 ppm) , Naftaleno (5.0% en peso) , Carbazol (100 ppm)

Para este estudio se utilizaron dos catalizadores: NiMo-SAC 0.0 (referencia, soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura) y NiMo-SAC 10.0 (el mejor catalizador de hidrodesulfuración).

Los valores de conversión de 4,6-DMDBT con respecto al tiempo, para cada sistema y para cada uno de los catalizadores (Figura 5.16, Figura 5.17, Apéndice C.3) después de 6 horas de reacción, son los siguientes:

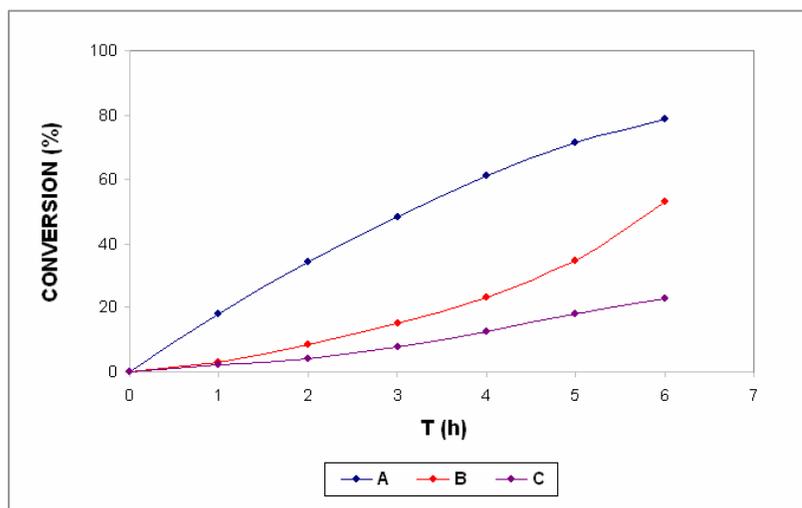


Figura 5.16 Conversión de 4,6-DMDBT (300°C, 1200 psi, 6 h)  
Catalizador NiMo-SAC 0.0

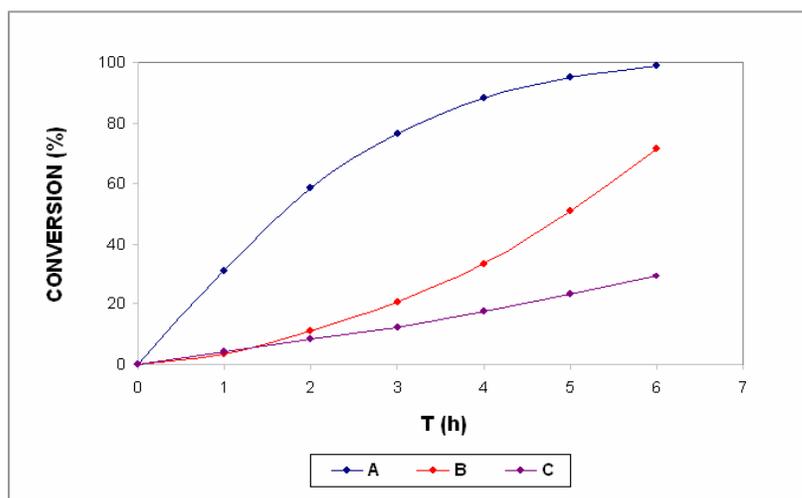


Figura 5.17 Conversión de 4,6-DMDBT (300°C, 1200 psi, 6 h)  
Catalizador NiMo-SAC 10.0

Los valores de la conversión final de 4,6-DMDBT para cada uno de los sistemas después de 6 horas de reacción son los siguientes (Tabla 5.10):

CATALIZADOR	$X_{4,6}$ (%)	$X_{4,6}$ (%)	$X_{4,6}$ (%)
	A	B	C
NiMo-SAC 0.0	78.7	53.2	22.8
NiMo-SAC 10.0	98.8	71.4	29.2

Tabla 5.10 Conversión final de 4,6-DMDBT (300°C, 1200 psi, 6 h).

Adicionalmente, se ha determinado la concentración final de 4,6-DMDBT en partes por millón de azufre (ppm S), tomando en cuenta que para cada sistema se alimentaron inicialmente 1000 ppm de azufre (Apéndice C.3).

Los valores de la concentración final de 4,6-DMDBT (ppm S) para cada uno de los sistemas después de 6 horas de reacción son los siguientes (Tabla 5.11):

CATALIZADOR	PPM S	PPM S	PPM S
	A	B	C
NiMo-SAC 0.0	237	521	859
NiMo-SAC 10.0	14	319	787

Tabla 5.11 Concentración final de 4,6-DMDBT (ppm S).

A partir de los resultados, se determinó el modelo cinético para la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol. Este modelo está basado en la teoría de Langmuir-Hinshelwood, considerando una cinética de pseudo-primer orden. La evaluación de los parámetros cinéticos se realizó mediante el método diferencial en su forma grafica <sup>[46]</sup> (Apéndice C.3).

La constante de equilibrio de adsorción del 4,6-DMDBT, carbazol y naftaleno, utilizando ambos catalizadores (NiMo-SAC 0.0 y NiMo-SAC 10.0), se presenta a continuación (Tabla 5.12):

CATALIZADOR	NiMo-SAC 0.0	NiMo-SAC 10.0
	$K_{\text{ADSORCION}} \text{ (lt/mol)}$	$K_{\text{ADSORCION}} \text{ (lt/mol)}$
4,6-DMDBT	70.0	72.0
NAFTALENO	25.2	40.5
CARBAZOL	3087.0	2917.0

Tabla 5.12 Constante de equilibrio de adsorción (300°C, 1200 psi, 6 h)  
NiMo-SAC 0.0 y NiMo-SAC 10.0.

El modelo cinético para la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol para ambos catalizadores (NiMo-SAC 0.0 y NiMo-SAC 10.0), se presenta a continuación (Figura 5.18):

NiMo-SAC 0.0

$$\frac{-dC_{4,6\text{-DMDBT}}}{dt} = \frac{0.50 C_{4,6\text{-DMDBT}}}{1 + 70.0 C_{4,6\text{-DMDBT}} + 25.2 C_{\text{NAFTALENO}} + 3087.0 C_{\text{CARBAZOL}}}$$

NiMo-SAC 10.0

$$\frac{-dC_{4,6\text{-DMDBT}}}{dt} = \frac{0.96 C_{4,6\text{-DMDBT}}}{1 + 72.0 C_{4,6\text{-DMDBT}} + 40.5 C_{\text{NAFTALENO}} + 2917.0 C_{\text{CARBAZOL}}}$$

Figura 5.18 Modelo cinético de la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT  
NiMo-SAC 0.0 y NiMo-SAC 10.0.

---

El catalizador NiMo-Sac 10.0 presenta un mejor rendimiento con respecto al catalizador NiMo-SAC 0.0, esto se ve reflejado en los valores de conversión ( $X_{4,6}$ ) y en los valores de la constante de rapidez de reacción superficial (modelo cinético).

Los resultados de esta evaluación muestran que el compuesto nitrogenado (carbazol) presenta un mayor efecto de inhibición que los compuestos aromáticos (naftaleno) en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.

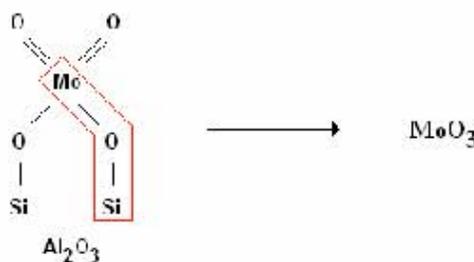
Los valores de la constante de equilibrio de adsorción para cada componente presente en la reacción demuestran que el carbazol inhibe drásticamente la reacción del 4,6-DMDBT ( $K_{AC} = 40$   $K_{A4,6} = 72$   $K_{AN}$ ), ya que se adsorbe fuertemente sobre los sitios activos del catalizador.

El efecto de inhibición del naftaleno en la reacción de 4,6-DMDBT se debe a la gran concentración en que se encuentra ( $C_{N0} = 22$   $C_{4,60} = 124$   $C_{C0}$ ), ocupando una gran cantidad de sitios activos en el catalizador.

### 5.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

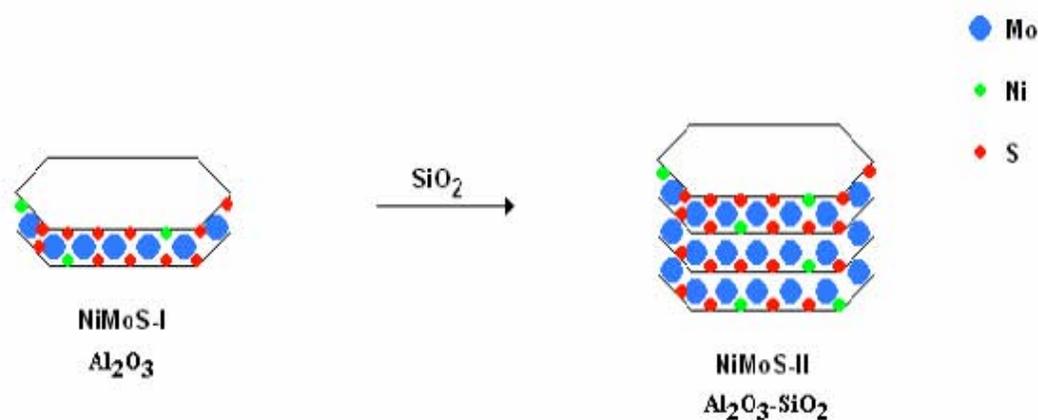
El incremento en la actividad de los catalizadores NiMo soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modificada superficialmente con  $\text{SiO}_2$  ( $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) puede ser explicado mediante el análisis de las caracterizaciones realizadas, estableciendo lo siguiente:

- La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fue modificada superficialmente con  $\text{SiO}_2$  (análisis elemental), el grado de recubrimiento superficial fue bajo, ya que se presenta una saturación a estas condiciones de preparación (punto isoeléctrico).
- Los grupos hidroxilo más reactivos de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fueron sustituidos por grupos silanol (espectroscopia infrarroja), esto dio lugar a una mayor formación del enlace Mo-O-Si.
- La baja interacción del enlace Mo-O-Si evita que la fase oxidada se ancle fuertemente sobre la superficie del soporte, dando origen a una fase  $\text{MoO}_3$  (difracción de rayos X).

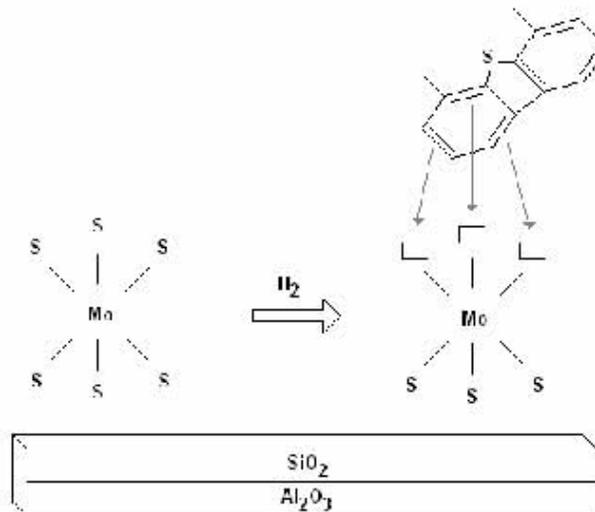


- El catalizador  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  en su forma oxidada presenta sitios ácidos con mayor fuerza y estabilidad con respecto al catalizador  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (adsorción de piridina).

- La activación del catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> da como resultado la formación de sulfuros de molibdeno (MoS<sub>2</sub>) con mayor apilamiento sobre la superficie del catalizador (microscopia electrónica de alta resolución).
- Estos cristalitas de MoS<sub>2</sub> apilados pueden denominarse sitios NiMoS-II (de acuerdo con los estudios realizados por Tøpsoe<sup>[8]</sup>).



- Los catalizadores con sitios NiMoS-II favorecen la reacción de hidrogenación, por lo tanto, son más activos para la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT e hidrogenación de carbazol, ya que estos compuestos reaccionan preferentemente por la ruta de hidrogenación.
- De acuerdo con los estudios realizados por Teh<sup>[6,7]</sup>, para hidrogenar estos compuestos se requieren vacancias adyacentes para estabilizar la adsorción del anillo aromático.



- Lo anterior se ve reflejado en los resultados obtenidos al evaluar la actividad de los catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

1. La hidrogenación de naftaleno se incrementa conforme se adiciona SiO<sub>2</sub> en el soporte.

NiMo-SAC 10.0 > NiMo-SAC 7.5 > NiMo-SAC 5.0 > NiMo-SAC 0.0

2. La hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT se incrementa conforme se adiciona SiO<sub>2</sub> en el soporte, ya que se favorece la ruta de hidrogenación (mayor formación de DMDCH).

NiMo-SAC 10.0 > NiMo-SAC 7.5 > NiMo-SAC 5.0 > NiMo-SAC 0.0

3. La hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol se incrementa con la adición de SiO<sub>2</sub> en el soporte.

NiMo-SAC 10.0 > NiMo-SAC 0.0

- El naftaleno se adsorbe y reacciona rápidamente, sin embargo, presenta un efecto de inhibición en la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT, ya que se encuentra en una gran concentración ( $C_{N0} = 22 C_{4,60} = 124 C_{C0}$ ), ocupando la mayoría de los sitios activos del catalizador.
- El carbazol en concentraciones muy bajas (trazas) afecta drásticamente la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT, ya que se adsorbe fuertemente ( $K_{AC} = 40 K_{A4,6} = 72 K_{AN}$ ) sobre los sitios activos del catalizador, impidiendo la adsorción de otros compuestos.

# CONCLUSIONES

**CAPÍTULO**

**6**

## 6.1 CONCLUSIONES

Después de analizar los resultados, podemos concluir lo siguiente:

- Los grupos hidroxilo superficiales de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en especial los asociados a la banda en  $3775\text{ cm}^{-1}$  (grupos hidroxilo unidos al aluminio tetraédrico) son eliminados mediante la adición de  $\text{SiO}_2$ .
- La formación de la fase  $\text{MoO}_3$  se debe a la disminución de la interacción entre el precursor oxidado de la fase activa y el soporte modificado superficialmente con  $\text{SiO}_2$ .
- La formación de cristalitas de  $\text{MoS}_2$  con mayor apilamiento se debe a la presencia de la fase  $\text{MoO}_3$  previo a la sulfuración.
- La composición óptima en el contenido de  $\text{SiO}_2$  del soporte la presenta el catalizador NiMo-SAC 10.0 (10.0 % en peso de  $\text{SiO}_2$ ), ya que genera la mayor actividad catalítica en las siguientes reacciones:
  1. Hidrogenación de naftaleno.
  2. Hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.
  3. Hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno.
  4. Hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol.
- El modelo cinético establece el efecto de los compuestos aromáticos (naftaleno) y nitrogenados (carbazol) en la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT:

1. El naftaleno se adsorbe y reacciona rápidamente, sin embargo, presenta un efecto de inhibición en la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT, ya que se encuentra en una gran concentración ( $C_{N0} = 22 C_{4,60} = 124 C_{C0}$ ), ocupando la mayoría de los sitios activos del catalizador.
2. El carbazol en concentraciones muy bajas (trazas) afecta drásticamente la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT, ya que se adsorbe fuertemente ( $K_{AC} = 40 K_{A4,6} = 72 K_{AN}$ ) sobre los sitios activos del catalizador, impidiendo la adsorción de otros compuestos.

# BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Catalyst and process technologies for ultra low sulphur diesel  
Knudsen K., Topsoe H.  
Applied Catalysis A: General 189 (1999) 205-215
  - [2] A review of deep hydrodesulfurization catalysis  
Vasudevan P., Fierro J. L.  
Catalysis Review-Science Engineering 38 (1996) 161-188
  - [3] Hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds using fluorinated NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts  
Moon S. H., Kim H.  
Applied Catalysis B: Environmental 44 (2003) 287-299
  - [4] Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism  
Perot G., Bataille F.  
Journal of Catalysis 191 (2000) 409-422
  - [5] Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts  
Prins R., Egorova M.  
Journal of Catalysis 225 (2004) 417-427
  - [6] Inhibiting effects in hydrodesulfurization of 4,6-diethyldibenzothiophene  
Te C. Ho  
Journal of Catalysis 219 (2003) 442-451
- 
-

- [7] Poisoning effect of ethylcarbazole on HDS of 4,6-diethyldibenzothiophene  
Te C. Ho, Nguyen D.  
Journal of Catalysis 222 (2004) 450-460
  
- [8] The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts  
Knudsen K. G., Topsoe H.  
2003
  
- [9] Hydroxyl groups on  $\gamma$ -alumina surfaces  
Knozinger H., Ratnasamy P.  
Catalysis Review Science Engineering (1978) 17-31
  
- [10] Temperature-programmed sulfiding of  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts  
Arnoldy P., Moulijn J. A.  
Journal of catalysis 92 (1985) 35-55
  
- [11] Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes: fundamental study of routes to deep desulfurization  
Landau M. V., Berger D.  
Journal of Catalysis 159 (1996) 236-245
  
- [12] Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst  
Lemberton J. L., Perot G.  
Catalysis Today 43 (1998) 51-67

- [13] Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials-mechanistic aspects related to deep desulfurization  
Perot G.  
Catalysis Today 86 (2003) 111-128
  
  - [14] Poisoning effect of nitrogen compounds on the performance of CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT  
Moon S. H., Kwak C.  
Applied Catalysis B: Environmental 35 (2001) 59-68
  
  - [15] Inhibition and deactivation in staged HDN and HDS of medium cycle oil over NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst  
Mochida I., Shin S., Yang H.  
Applied Catalysis A: General 205 (2001) 101-108
  
  - [16] Inhibition effects of nitrogen compounds on the HDS of dibenzothiophene  
Laredo G., Cano J. L.  
Applied Catalysis A: General 207 (2001) 103-112
  
  - [17] Influence of nitrogen compounds on deep HDS of 4,6-DMDBT over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts  
Song C., Turaga U. T.  
Catalysis Today 86 (2003) 265-275
  
  - [18] Influences of nitrogen species on the HDS reactivity of a gas oil over sulphide catalysts of variable activity  
Mochida I., Djangkung S.  
Applied Catalysis A: General 252 (2003) 331-346
- 
-

- [19] Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process  
Laredo G., Montesinos A.  
Applied Catalysis A: General 265 (2004) 171-183
  
  - [20] Internet (<http://es.geocities.com/joakinicu/apartado2b.htm>)
  
  - [21] Catalyst supports and supported catalysts  
Stiles B. A.  
1987
  
  - [22] Mechanism of growth of silica monolayer and generation of acidity by chemical vapour deposition of tetramethoxysilane on alumina  
Katada N., Toyama T., Niwa M.  
Journal Physical Chemistry 98 (1994) 7647-7652
  
  - [23] Concentration of hydroxyl groups on silica monolayer solid acid catalyst  
Katada N., Fujii T.  
Journal of Catalysis 186 (1999) 478-480
  
  - [24] Thin silica layer on alumina: evidence of the acidity in the monolayer  
Niwa M., Katada N.  
Journal Physical Chemistry 94 (1990) 6441-6445
  
  - [25] A continuous Flow method for chemical vapor deposition of tetramethoxy-silane on  $\gamma$ -Alumina to prepare silica monolayer solid acid catalyst  
Katada N., Fukui H., Niwa M.  
Journal of Chemical Engineering of Japan 34 (2001) 306-311
- 
-

- [26] Silica-alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulphurization  
Fierro J. L. G., Pawelec B., Vasudevan P. T.  
Catalysis Today 86 (2003) 73-85
  
  - [27] Study on hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT  
Xie Y., Nie H.  
Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, China
  
  - [28] Catalytic activities of NiMo and CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of variable Ni and Co contents for the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene in the presence of naphthalene  
Mochida I., Isoda T.  
Applied Catalysis A: General 150 (1997) 1-11
  
  - [29] Encyclopedia of materials characterization  
Brundle C.R., Wilson S.  
Manning Publications Co.
  
  - [30] Manuales de los equipos de laboratorio  
UNICAT  
F.Q. – U.N.A.M.
  
  - [31] Hidrogenación e hidrodeshulfuración sobre catalizadores NiMo y NiW soportados en óxidos mixtos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>  
Macías Esquivel Gabriela  
F.Q. – U.N.A.M (Tesis de Licenciatura).
- 
-

- [32] Multilayer structure of molybdena/ $\gamma$ -Alumina catalysts prepared using different methods  
Gil-Llambías F. J., Escudey-Castro A. M.  
J. C. S. Chem. Común 478 (1982)
  - [33] Phase segregation in binary  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticle aerosols formed in a premixed flame  
Ehrman Sheryl, Zachariah Michael  
Journal of Material Research 14 (1999) 4551-4561
  - [34] Influence of ageing on  $\text{MoO}_3$  formation in the preparation of alumina-supported Mo catalysts  
Carrier Xavier, Lambert J. F.  
Journal of Molecular Structure 656 (2003) 231-238
  - [35] Nickel oxide/carbon nanotubes nanocomposite for electrochemical capacitance  
Lee J. Y., Liang K., Lee Y. H.  
Synthetic Metals 150 (2005) 153-157
  - [36] Al-pillared montmorillonite-based NiMo catalysts for HDS and HDN of gas oil: influence of the method and order of Mo and Ni impregnation  
Salerno P., Mendioroz S.  
Applied Catalysis A: General 259 (2004) 17-28
  - [37] Hydroxyl groups on  $\gamma$ -Alumina surfaces: a DFT study  
Digne M., Sautet P.  
Journal of Catalysis 211 (2002) 1-5
- 
-

- [38] Structure of SiO<sub>2</sub> on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolayer catalysts: investigation by infrared spectroscopy and <sup>29</sup>Si MAS NMR  
Sheng T. C., Lang S.  
Journal of Catalysis 148 (1994) 341-347
  
  - [39] Enhanced surface acidity in mixed alumina-silicas: a low-temperature FTIR study  
Knozinger H., Daniell W.  
Applied Catalysis A: General 196 (2000) 247-260
  
  - [40] FT-IR studies on light olefin skeletal isomerization catalysis  
Busca G., Trombetta M.  
Journal of Catalysis
  
  - [41] FTIR characterization of silicated aluminas, active olefin skeletal isomerization catalysts  
Busca G., Finocchio E.  
Catalysis Today 33 (1997) 335-352
  
  - [42] Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts  
Busca G.  
Catalysis Today 41 (1998) 191-206
  
  - [43] Kinetic behaviour of hydrogenation of aromatics in diesel fuel over silica-alumina-supported bimetallic Pt-Pd catalyst  
Fujikawa T., Ohki K.  
Applied Catalysis A: General 205 (2001) 71-77
- 
-

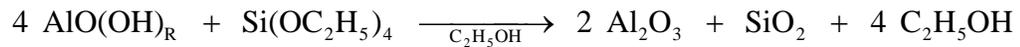
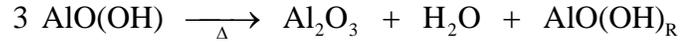
- [44] Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts  
Mochida I., Farag H.  
Applied Catalysis A: General 194 (2000) 147-157
  
- [45] Competitive hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Prins R., Egorova M.  
Journal of Catalysis 224 (2004) 278-287
  
- [46] Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas  
Fogler H. S.  
3ra. Edición, Pearson Education 2001

# APÉNDICE A

## PREPARACIÓN

### A.1 PREPARACIÓN DE SOPORTES (SAC)

De la reacción estequiométrica:



Datos:

$$\text{PM}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 101.96 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM}_{\text{SiO}_2} = 60.08 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM}_{\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4} = 208.33 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4} = 0.934 \text{ g/ml}$$

$$\text{Relación Molar Si(OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{ SiO}_2 = 1:1$$

La secuencia de cálculo para los soportes es la siguiente:

1. Establecer la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  presente en el soporte, en por ciento peso (% wt).
2. Determinar la cantidad necesaria de tetraetilortosilicato ( $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$ ), sal precursora de  $\text{SiO}_2$ .

$$V_{\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4} = W_{\text{Al}_2\text{O}_3} \frac{\% \text{ wt}_{\text{SiO}_2}}{\% \text{ wt}_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \frac{\text{PM}_{\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4}}{\text{PM}_{\text{SiO}_2}} \frac{1}{\rho_{\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4}}$$

Los datos de preparación para los 5 soportes (SAC) son los siguientes:

SAC	$W_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (g)	$V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ (ml)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (% wt)	$\text{SiO}_2$ (% wt)	$V_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}$ (ml)
SAC 0.0	5.0	40.0	100.0	0.0	0.000
SAC 2.5	5.0	40.0	97.5	2.5	0.476
SAC 5.0	5.0	40.0	95.0	5.0	0.977
SAC 7.5	5.0	40.0	92.5	7.5	1.505
SAC 10.0	5.0	40.0	90.0	10.0	2.063

## A.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES (Mo-SAC)

La carga de molibdeno (Mo) en todos los catalizadores es de 2.8 átomos/nm<sup>2</sup>, utilizando para ello heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA), cuya fórmula química es (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O.

Datos:

$$PM_{HMA} = 1235.86 \text{ g/mol}$$

$$V_{AFORE} = 5.0 \text{ ml}$$

La secuencia de cálculo para los catalizadores (Mo-SAC) es la siguiente:

1. Establecer los siguientes datos:

$$W_{SAC} = \text{Peso de la muestra a impregnar (g)}$$

$$A_{SAC} = \text{Área específica del soporte (nm}^2\text{/g)}$$

$$V_{PORO} = \text{Volumen de poro del soporte (ml/g soporte)}$$

2. Determinar la cantidad de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA) necesario para depositar 2.8 átomos/nm<sup>2</sup>.

$$W_{HMA} = \frac{2.8 \text{ atom}}{1 \text{ nm}^2} \frac{A_{SAC}}{1 \text{ g sop}} \frac{1 \text{ mol Mo}}{6.023 \times 10^{23} \text{ atom}} \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} \frac{PM_{HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \frac{V_{AFORE}}{V_{PORO}}$$

3. Determinar la cantidad de solución impregnante sobre el soporte.

$$V_{SOLN} = W_{SAC} \cdot V_{PORO}$$

Los datos de preparación para los 5 catalizadores (Mo-SAC) son los siguientes:

Mo-SAC	$W_{SAC}$ (g)	$A_{SAC}$ ( $\text{nm}^2/\text{g}$ )	$V_{PORO}$ (ml/1g sop)	$W_{HMA}$ (g)	$V_{SOLN}$ (ml)
Mo-SAC 0.0	4.0	242.3355	0.98	1.015	3.92
Mo-SAC 2.5	4.0	235.2356	0.96	1.006	3.84
Mo-SAC 5.0	4.0	226.5289	0.96	0.968	3.84
Mo-SAC 7.5	4.0	224.5017	0.96	0.960	3.84
Mo-SAC 10.0	4.0	223.3752	0.96	0.955	3.84

### A.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES (NiMo-SAC)

El contenido de níquel (Ni) en todos los catalizadores guarda la siguiente relación con el contenido de molibdeno (Mo).

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mo}} = 0.3$$

$$\text{Ni} = 0.4286 \text{ Mo}$$

Para esta impregnación se utilizó nitrato de níquel hexahidratado (NN), cuya fórmula química es  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Datos:

$$\text{PM}_{\text{NN}} = 291.0 \text{ g/mol}$$

$$\text{V}_{\text{AFORE}} = 5.0 \text{ ml}$$

La secuencia de cálculo para los catalizadores (NiMo-SAC) es la siguiente:

1. Establecer los siguientes datos:

$$\text{W}_{\text{Mo-SAC}} = \text{Peso de la muestra a impregnar (g)}$$

$$\text{A}_{\text{SAC}} = \text{Área específica del soporte (nm}^2\text{/g)}$$

$$\text{V}_{\text{PORO}} = \text{Volumen de poro del soporte (ml/g soporte)}$$

2. Determinar la cantidad de nitrato de níquel hexahidratado (NN) necesario para la relación  $\text{Ni} / \text{Ni} + \text{Mo} = 0.3$

$$W_{NN} = \frac{2.8 \text{ atom}}{1 \text{ nm}^2} \frac{A_{SAC}}{1 \text{ g sop}} \frac{1 \text{ mol Mo}}{6.023 \times 10^{23} \text{ atom}} \frac{0.4286 \text{ mol Ni}}{1 \text{ mol Mo}} \frac{1 \text{ mol NN}}{1 \text{ mol Ni}} \frac{PM_{NN}}{1 \text{ mol NN}} \frac{V_{AFORE}}{V_{PORO}}$$

3. Determinar la cantidad de solución impregnante sobre el catalizador.

$$V_{SOLN} = W_{Mo-SAC} \cdot V_{PORO}$$

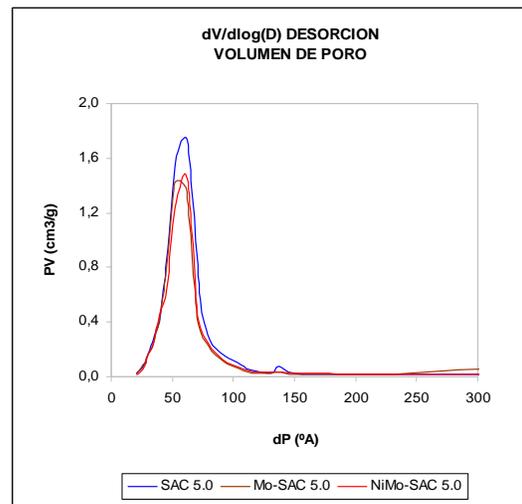
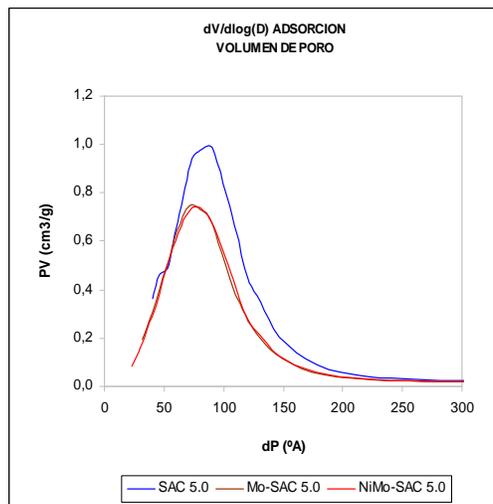
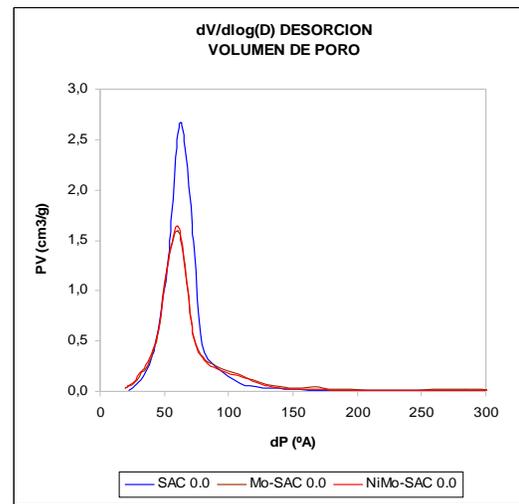
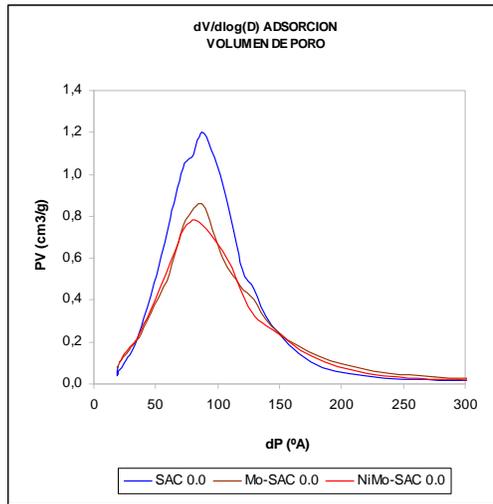
Los datos de preparación para los 5 catalizadores (NiMo-SAC) son los siguientes:

NiMo-SAC	$W_{Mo-SAC}$ (g)	$A_{SAC}$ ( $\text{nm}^2/\text{g}$ )	$V_{PORO}$ (ml/1g sop)	$W_{NN}$ (g)	$V_{SOLN}$ (ml)
NiMo-SAC 0.0	3.0	242.3355	0.98	0.717	2.94
NiMo-SAC 2.5	3.0	235.2356	0.96	0.710	2.88
NiMo-SAC 5.0	3.0	226.5289	0.96	0.684	2.88
NiMo-SAC 7.5	3.0	224.5017	0.96	0.678	2.88
NiMo-SAC 10.0	3.0	223.3752	0.96	0.674	2.88

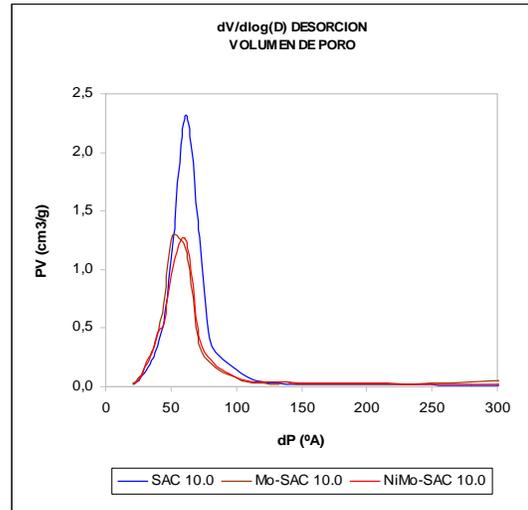
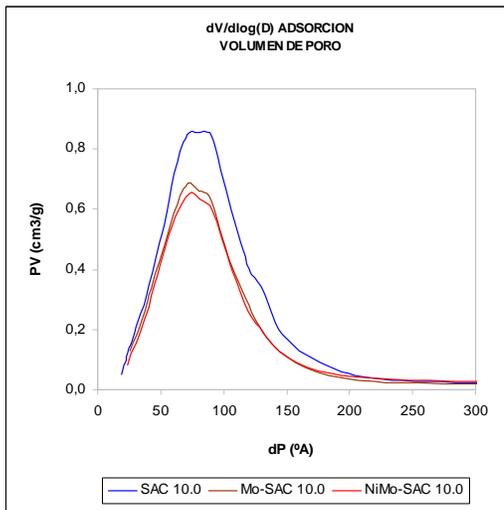
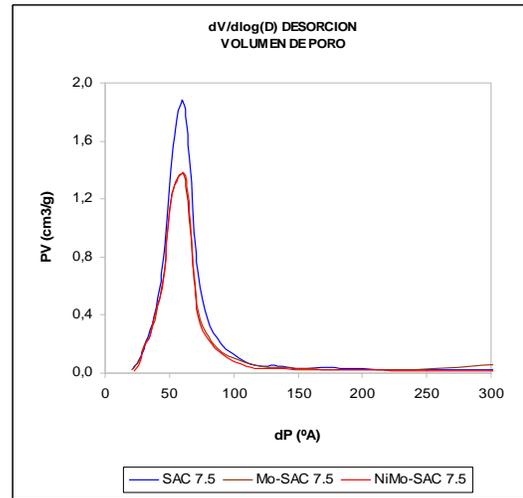
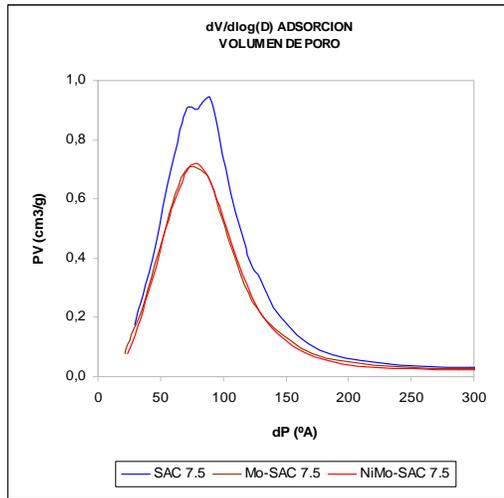
# APÉNDICE B

## CARACTERIZACIÓN

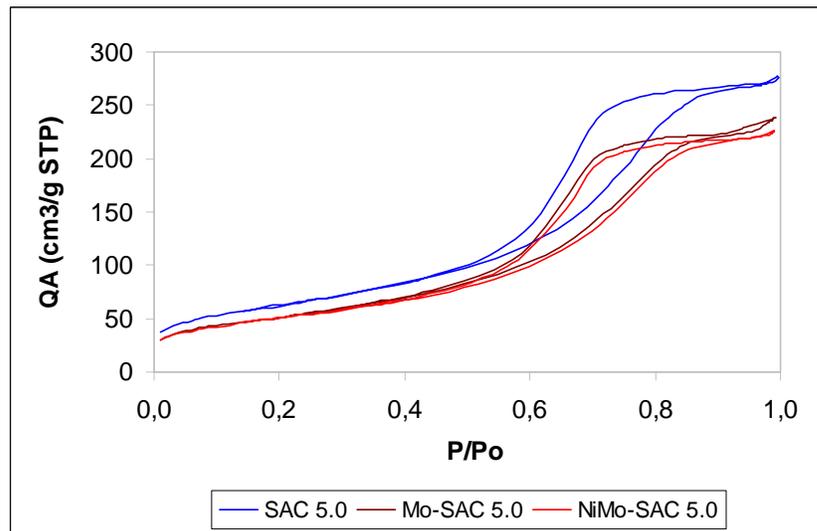
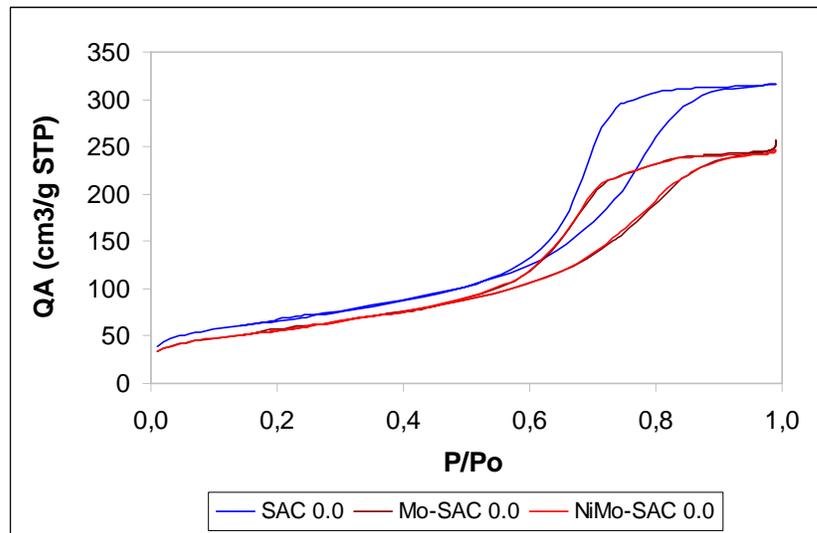
## B.1 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DE SOPORTES Y CATALIZADORES



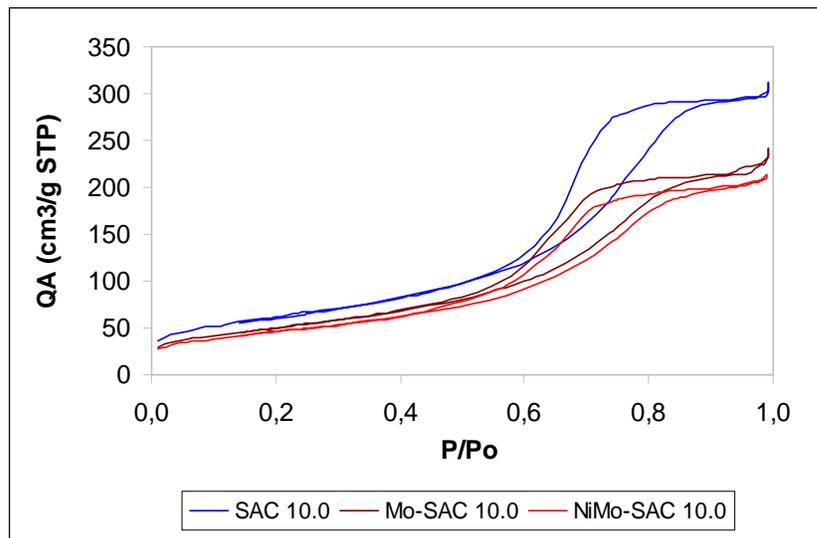
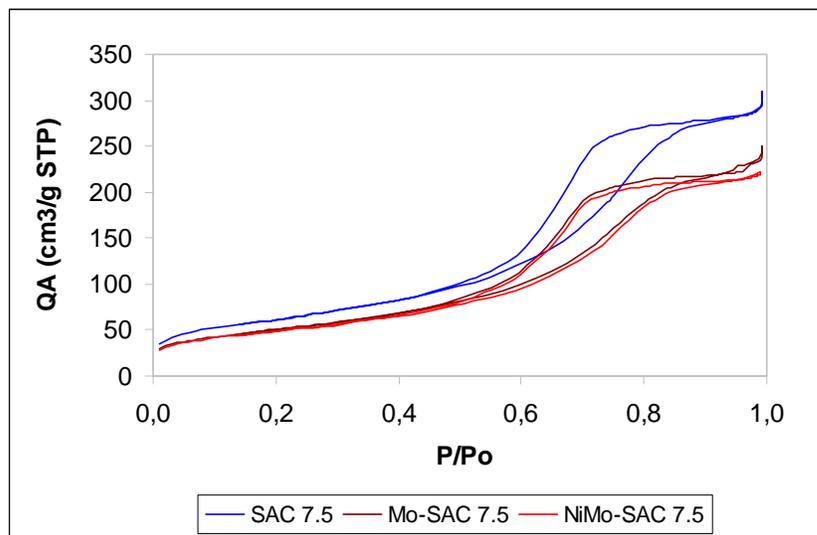
## B.1 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DE SOPORTES Y CATALIZADORES



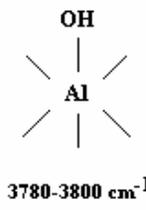
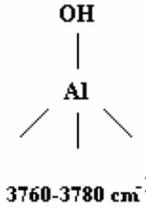
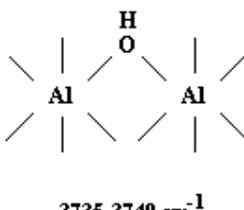
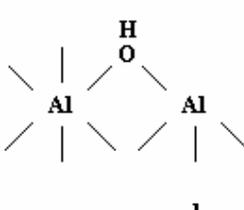
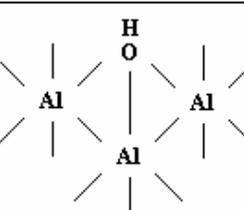
## B.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES



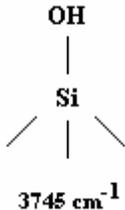
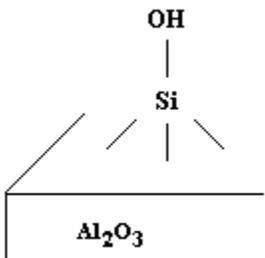
## B.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES



### B.3 ESQUEMA DE GRUPOS HIDROXILO PRESENTES EN LOS SOPORTES

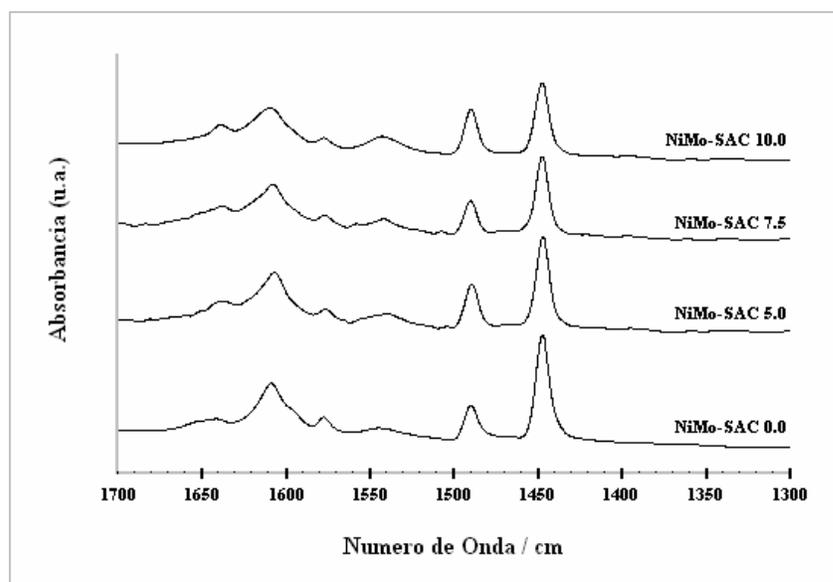
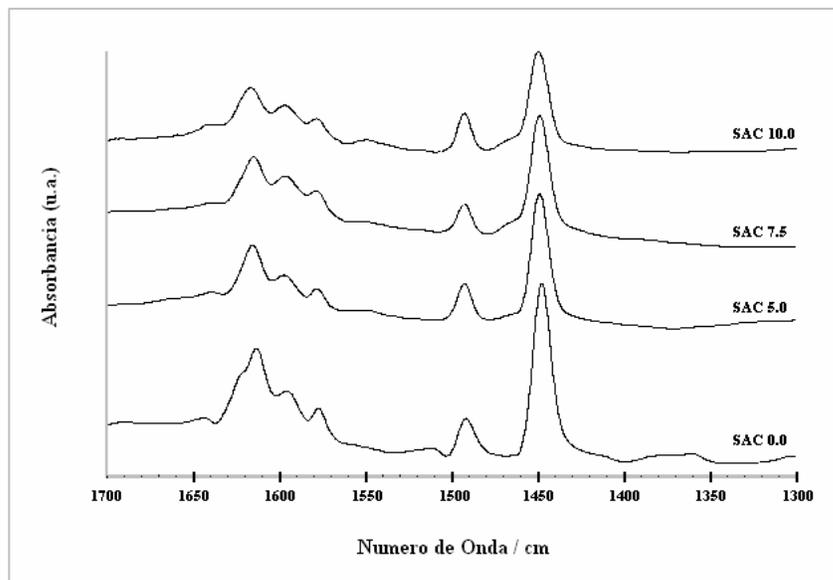
Grupo	Coordinación	Esquema
I b	Al <sup>VI</sup>	 <p>3780-3800 cm<sup>-1</sup></p>
I a	Al <sup>IV</sup>	 <p>3760-3780 cm<sup>-1</sup></p>
II b	Al <sup>VI</sup>	 <p>3735-3740 cm<sup>-1</sup></p>
II a	Al <sup>IV,VI</sup>	 <p>3730-3735 cm<sup>-1</sup></p>
III	Al <sup>VI</sup>	 <p>3670-3680 cm<sup>-1</sup></p>

**B.3 ESQUEMA DE GRUPOS HIDROXILO PRESENTES EN LOS SOPORTES**

Grupo	Coordinación	Esquema
<b>I</b>	$\text{Si}^{\text{IV}}$	 <p style="text-align: center;"><math>3745 \text{ cm}^{-1}</math></p>
<b>II</b>	$\text{Si}^{\text{IV}}$	 <p style="text-align: center;"><math>3740 \text{ cm}^{-1}</math></p>

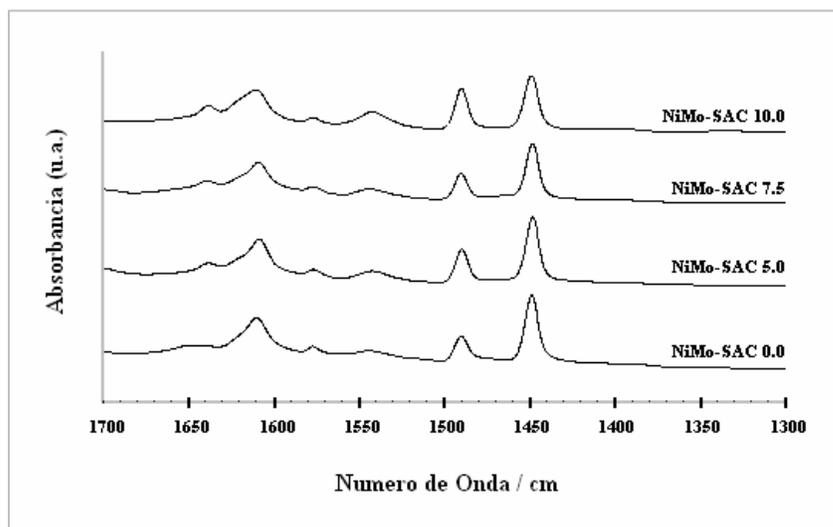
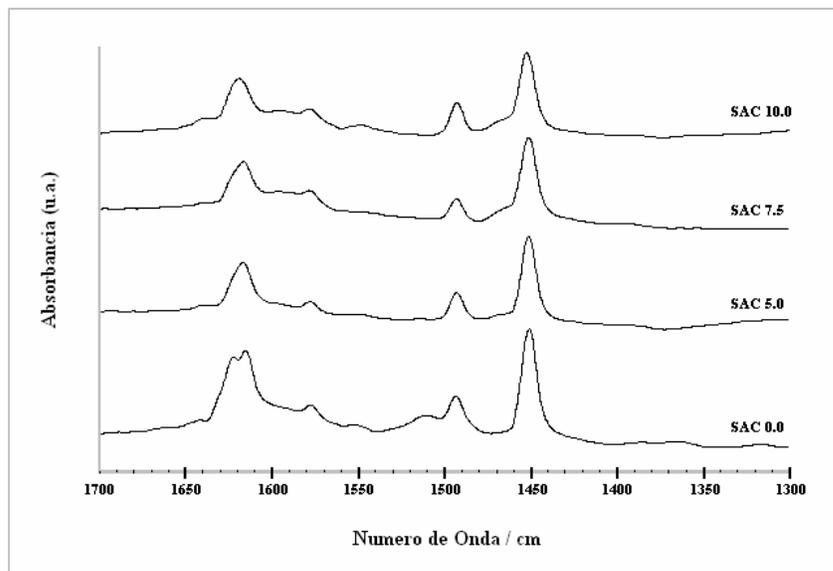
## B.4 ESPECTROS IR CON PIRIDINA ADSORBIDA PARA SOPORTES Y CATALIZADORES

PIRIDINA EVACUADA (25°C, 0.5h)



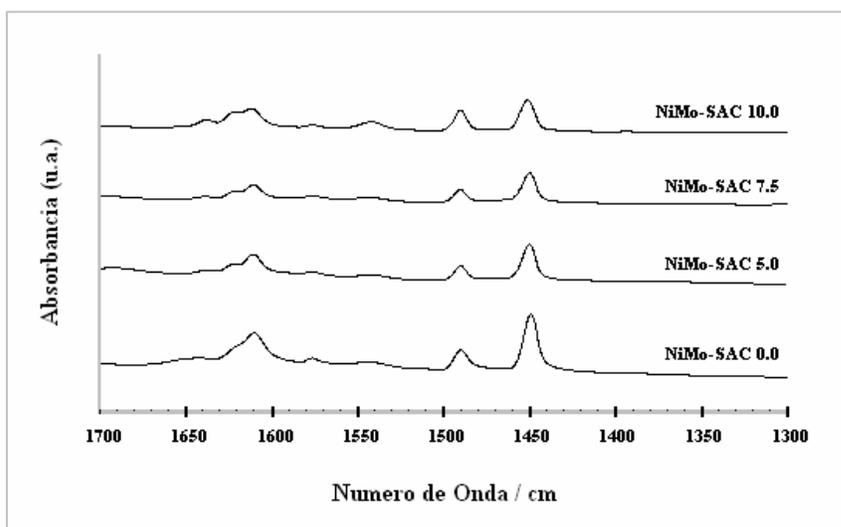
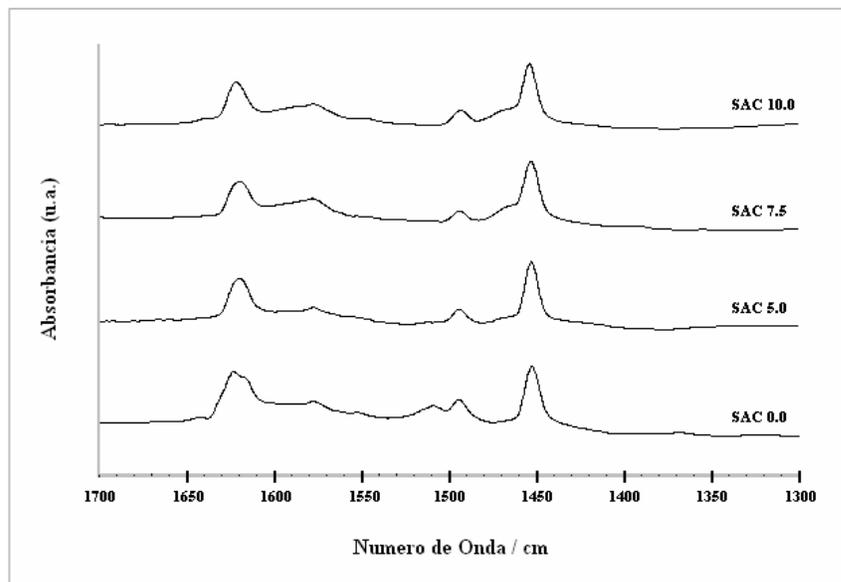
## B.4 ESPECTROS IR CON PIRIDINA ADSORBIDA PARA SOPORTES Y CATALIZADORES

PIRIDINA EVACUADA (100°C, 0.5h)



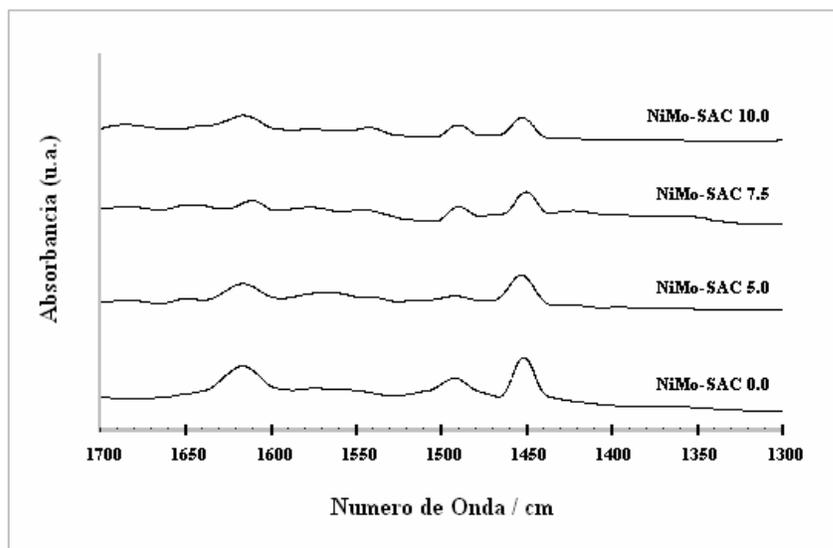
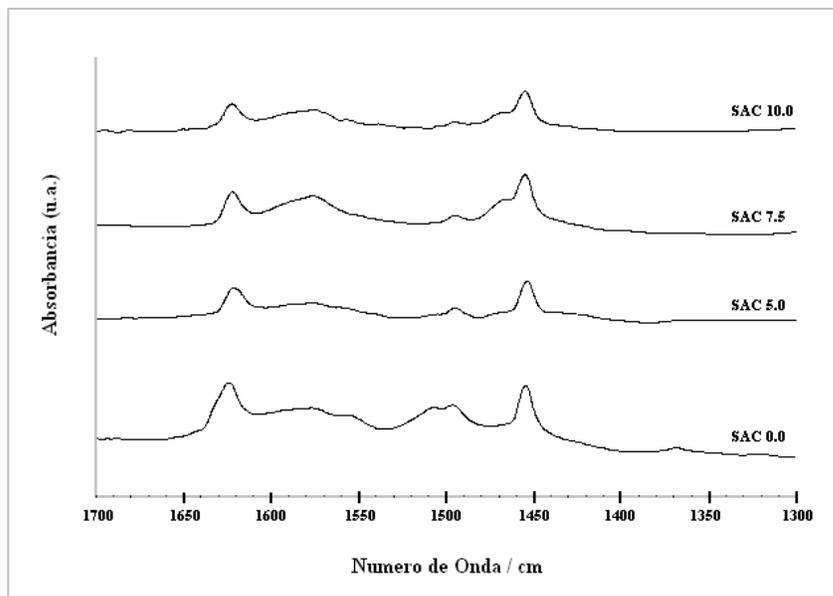
## B.4 ESPECTROS IR CON PIRIDINA ADSORBIDA PARA SOPORTES Y CATALIZADORES

PIRIDINA EVACUADA (200°C, 0.5h)



## B.4 ESPECTROS IR CON PIRIDINA ADSORBIDA PARA SOPORTES Y CATALIZADORES

PIRIDINA EVACUADA (300°C, 0.5h)



# APÉNDICE C

## EVALUACIÓN

## C.1 HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO

### CONSTANTE DE RAPIDEZ DE REACCIÓN

Se establece el modelo de rapidez de reacción para la hidrogenación de naftaleno, se considera una reacción irreversible:

$$(-R_N) = k C_N^\alpha C_{H_2}^\beta$$

Como el hidrogeno ( $H_2$ ) se encuentra en exceso, se agrupa como un valor constante de la siguiente manera:

$$k_N = k C_{H_2}^\beta$$

Entonces:

$$(-R_N) = k_N C_N^\alpha$$

Para una reacción de pseudo-primer orden ( $\alpha = 1.0$ ):

$$(-R_N) = k_N C_N$$

Sustituyendo (reactor por lotes):

$$-\frac{dC_N}{dt} = k_N C_N$$

$$-\frac{dC_N}{C_N} = k_N dt$$

Integrando:

$$\ln(C_{NO} - C_N) = k_N t$$

Sustituyendo la constante de rapidez de reacción:

$$k_N = \frac{\ln(C_{NO} - C_N)}{t}$$

Los valores de la constante de rapidez de reacción ( $k_N$ ) a través del tiempo para un orden de reacción ( $\alpha$ ) de 1.0 se establecen a continuación:

T (h)	$k_N$ ( $h^{-1}$ )			
	NiMo-SAC 0.0	NiMo-SAC 5.0	NiMo-SAC 7.5	NiMo-SAC 10.0
1	0.3506	0.6054	0.7197	1.1218
2	0.2924	0.5994	0.7094	0.9384
3	0.3263	0.6282	0.7229	0.9862
$k_N$ PROMEDIO	0.3231	0.6110	0.7173	1.0155

## C.2 HIDRODESULFURACIÓN DE 4,6-DMDBT

### CONSTANTE DE RAPIDEZ DE REACCIÓN

Se establece el modelo de rapidez de reacción para la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT, se considera una reacción irreversible:

$$(R_{4,6}) = k C_{4,6}^{\alpha} C_{H_2}^{\beta}$$

Como el hidrogeno ( $H_2$ ) se encuentra en exceso, se agrupa como un valor constante de la siguiente manera:

$$k_{4,6} = k C_{H_2}^{\beta}$$

Entonces:

$$(R_{4,6}) = k_{4,6} C_{4,6}^{\alpha}$$

Para una reacción de pseudo-primer orden ( $\alpha = 1.0$ ):

$$(R_{4,6}) = k_{4,6} C_{4,6}$$

Sustituyendo (reactor por lotes):

$$-\frac{dC_{4,6}}{dt} = k_{4,6} C_{4,6}$$

$$-\frac{dC_{4,6}}{C_{4,6}} = k_{4,6} dt$$

Integrando:

$$\ln(C_{4,60} - C_{4,6}) = k_{4,6} t$$

Sustituyendo la constante de rapidez de reacción:

$$k_{4,6} = \frac{\ln(C_{4,60} - C_{4,6})}{t}$$

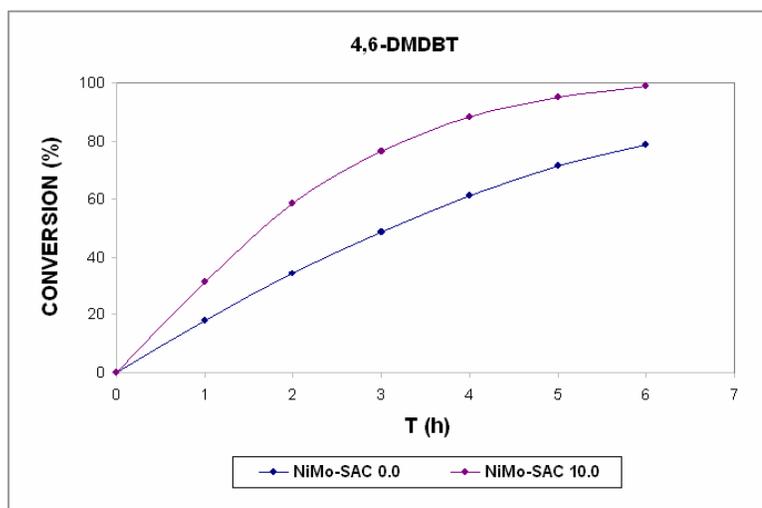
Los valores de la constante de rapidez de reacción ( $k_{4,6}$ ) a través del tiempo para un orden de reacción ( $\alpha$ ) de 1.0 se establecen a continuación:

T (h)	$k_{4,6}$ ( $h^{-1}$ )			
	NiMo-SAC 0.0	NiMo-SAC 5.0	NiMo-SAC 7.5	NiMo-SAC 10.0
1	0.1359	0.1712	0.2212	0.2532
2	0.1413	0.1936	0.2479	0.2901
3	0.1396	0.1812	0.2254	0.2803
$k_{4,6}$ PROMEDIO	0.1389	0.1820	0.2315	0.2745

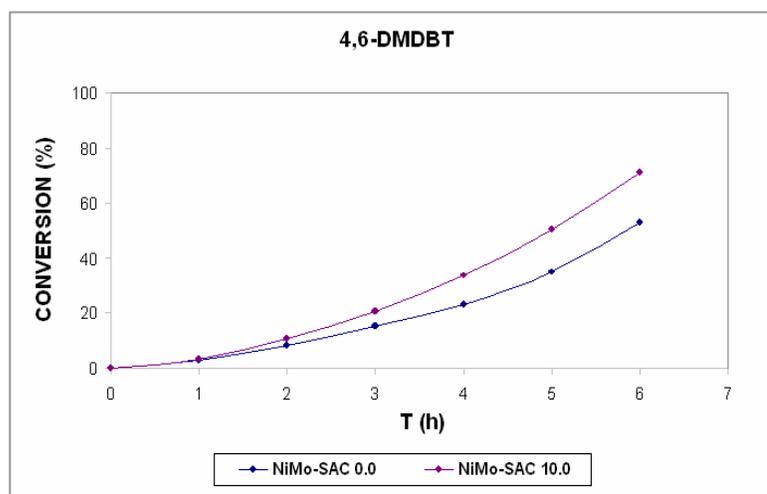
### C.3 HIDRODESULFURIZACIÓN DE 4,6-DMDBT EN PRESENCIA DE NAFTALENO Y CARBAZOL

#### GRAFICAS DE CONVERSIÓN

(A) → 4,6-DMDBT (1000 ppm)



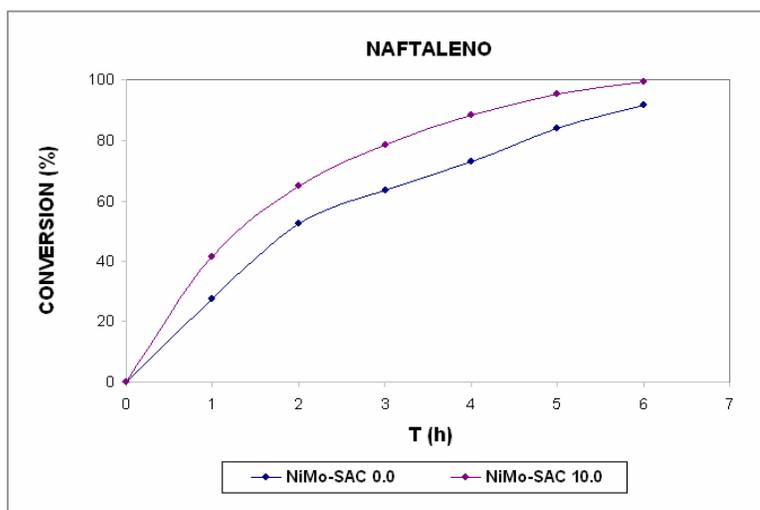
(B) → 4,6-DMDBT (1000 ppm) , Naftaleno (8.0% en peso)



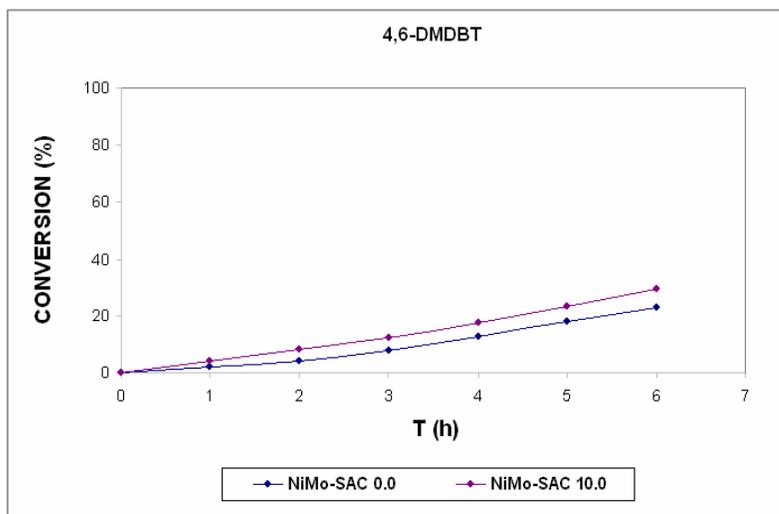
### C.3 HIDRODESULFURIZACIÓN DE 4,6-DMDBT EN PRESENCIA DE NAFTALENO Y CARBAZOL

#### GRAFICAS DE CONVERSIÓN

(B) → 4,6-DMDBT (1000 ppm) , Naftaleno (8.0% en peso)



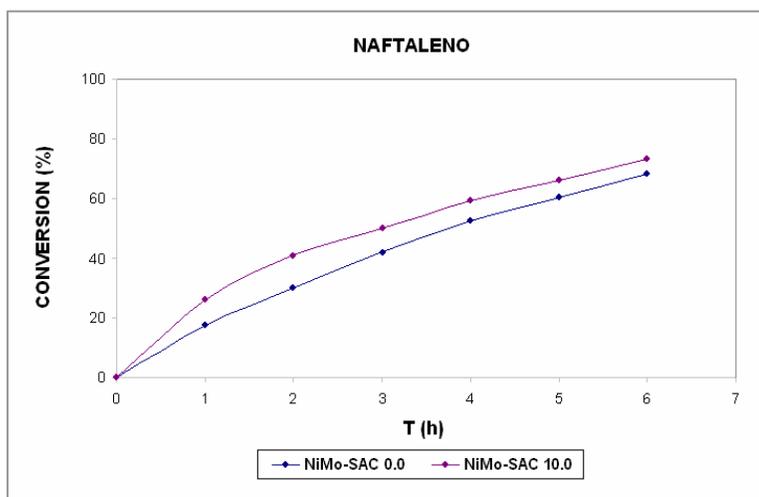
(C) → 4,6-DMDBT (1000 ppm) , Naftaleno (5.0% en peso) , Carbazol (100 ppm)



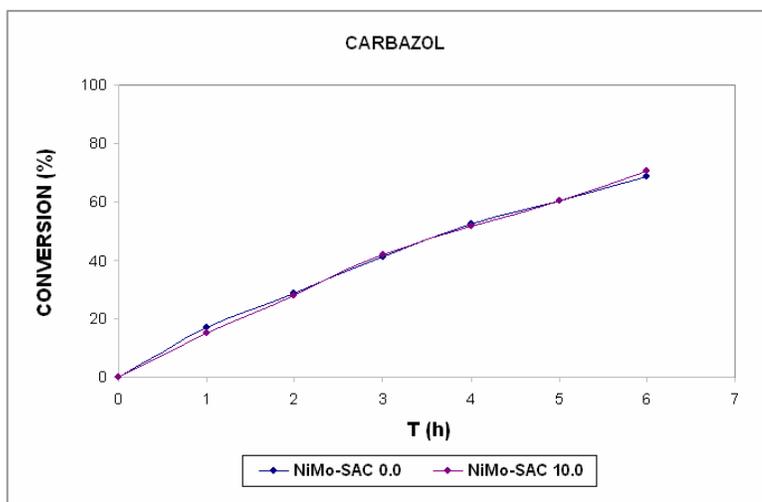
### C.3 HIDRODESULFURIZACIÓN DE 4,6-DMDBT EN PRESENCIA DE NAFTALENO Y CARBAZOL

#### GRAFICAS DE CONVERSIÓN

(C) → 4,6-DMDBT (1000 ppm) , Naftaleno (5.0% en peso) , Carbazol (100 ppm)

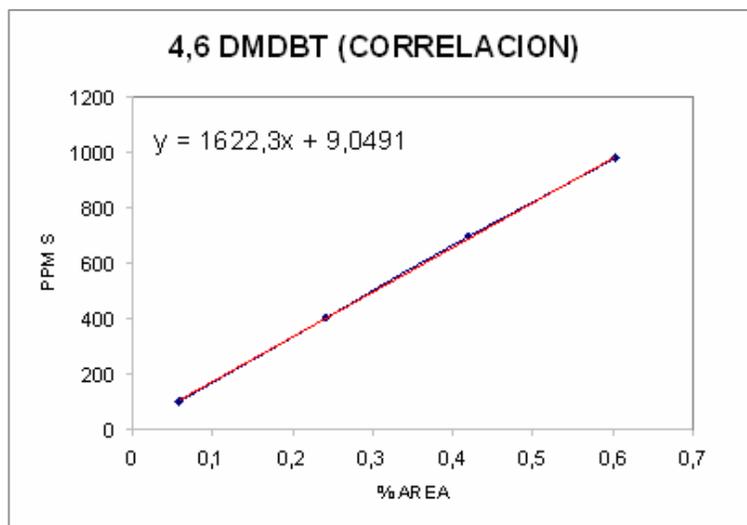


(C) → 4,6-DMDBT (1000 ppm) , Naftaleno (5.0% en peso) , Carbazol (100 ppm)

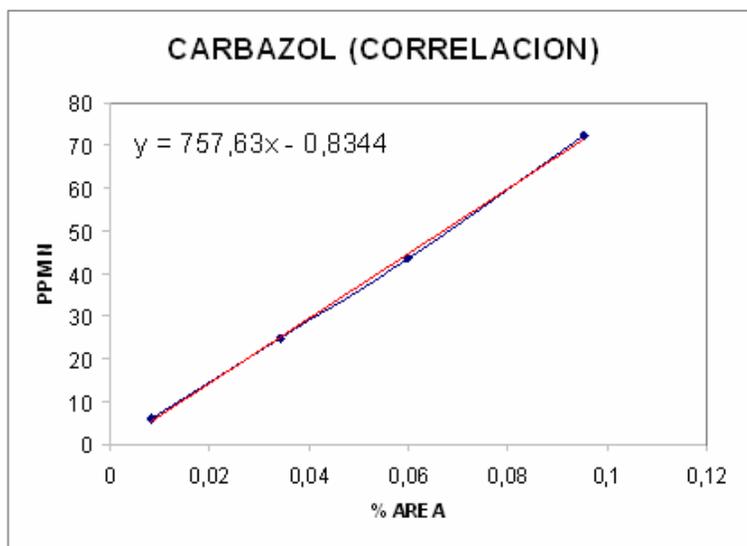


**C.3 HIDRODESULFURIZACIÓN DE 4,6-DMDBT EN PRESENCIA DE NAFTALENO Y CARBAZOL**

CORRELACIÓN DE 4,6-DMDBT (%AREA – PPM S)



CORRELACIÓN DE CARBAZOL (%AREA – PPM N)



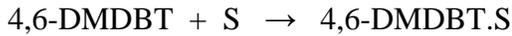
### C.3 HIDRODESULFURIZACIÓN DE 4,6-DMDBT EN PRESENCIA DE NAFTALENO Y CARBAZOL

#### MODELO CINÉTICO

Se establece el modelo cinético para la reacción del 4,6-DMDBT, se considera una reacción irreversible de pseudo-primer orden con respecto al reactante, el hidrógeno se encuentra en exceso:

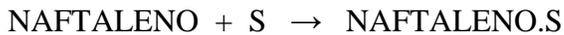
$$\frac{-dC_{4,6\text{-DMDBT}}}{dt} = k_1 C_{4,6,S}$$

Obteniendo el modelo de equilibrio de adsorción para el 4,6-DMDBT, naftaleno y carbazol (no se toma en cuenta el efecto del H<sub>2</sub>S y los productos de la reacción), se considera a la reacción superficial como el paso lento de la reacción:



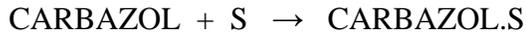
$$\frac{Ra}{Ka_1} = 0 = C_{4,6} \cdot C_V - \frac{C_{4,6,S}}{K_{A4,6}}$$

$$C_{4,6,S} = 0 = K_{A4,6} \cdot C_{4,6} \cdot C_V$$



$$\frac{Ra}{Ka_2} = 0 = C_N \cdot C_V - \frac{C_{N,S}}{K_{AN}}$$

$$C_{N,S} = 0 = K_{AN} \cdot C_N \cdot C_V$$



$$\frac{R_a}{K_{a_3}} = 0 = C_C \cdot C_V - \frac{C_{C.S}}{K_{AC}}$$

$$C_{C.S} = 0 = K_{AC} \cdot C_C \cdot C_V$$

Sustituyendo los valores anteriores en el modelo cinético para la reacción del 4,6-DMDBT:

$$\frac{-dC_{4,6\text{-DMDBT}}}{dt} = k_1 K_{A4,6} C_{4,6} C_V$$

Se realiza el balance de sitios:

$$C_T = C_V + C_{4,6.S} + C_{N.S} + C_{C.S}$$

$$C_T = C_V + K_{A4,6} \cdot C_{4,6} \cdot C_V + K_{AN} \cdot C_N \cdot C_V + K_{AC} \cdot C_C \cdot C_V$$

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_{A4,6} C_{4,6} + K_{AN} C_N + K_{AC} C_C}$$

Sustituyendo la ecuación anterior en el modelo cinético para la reacción del 4,6-DMDBT:

$$\frac{-dC_{4,6\text{-DMDBT}}}{dt} = \frac{C_T k_1 K_{A4,6} C_{4,6}}{1 + K_{A4,6} C_{4,6} + K_{AN} C_N + K_{AC} C_C}$$

Tomando en cuenta que:

$$k_H = C_T k_1 K_{A4,6}$$

Sustituyendo:

$$\frac{-dC_{4,6\text{-DMDBT}}}{dt} = \frac{k_H C_{4,6}}{1 + K_{A4,6} C_{4,6} + K_{AN} C_N + K_{AC} C_C}$$

Se establece el modelo cinético para la reacción del 4,6-DMDBT (A), 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno (B), y 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol (C).

Modelo A

$$(R_{4,6})_{4,6} = \frac{k_H C_{4,6}}{1 + K_{A4,6} C_{4,6}}$$

Modelo B

$$(R_{4,6})_N = \frac{k_H C_{4,6}}{1 + K_{A4,6} C_{4,6} + K_{AN} C_N}$$

Modelo C

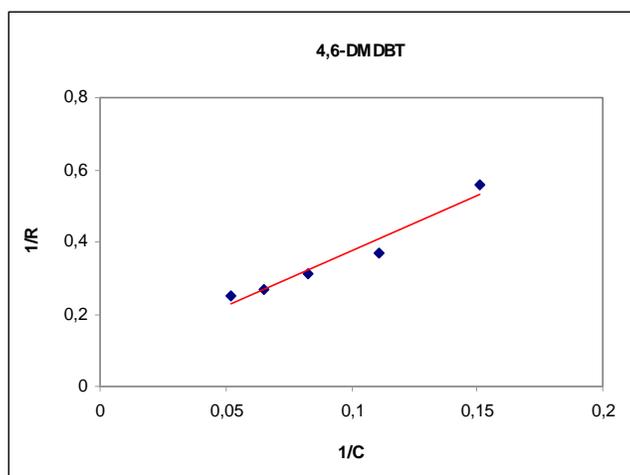
$$(R_{4,6})_C = \frac{k_H C_{4,6}}{1 + K_{A4,6} C_{4,6} + K_{AN} C_N + K_{AC} C_C}$$

Para la obtención de las constantes de equilibrio de adsorción del 4,6-DMDBT ( $K_{A4,6}$ ), naftaleno ( $K_{AN}$ ) y carbazol ( $K_{AC}$ ), se utilizó el método diferencial en su forma gráfica:

### NiMo-SAC 0.0

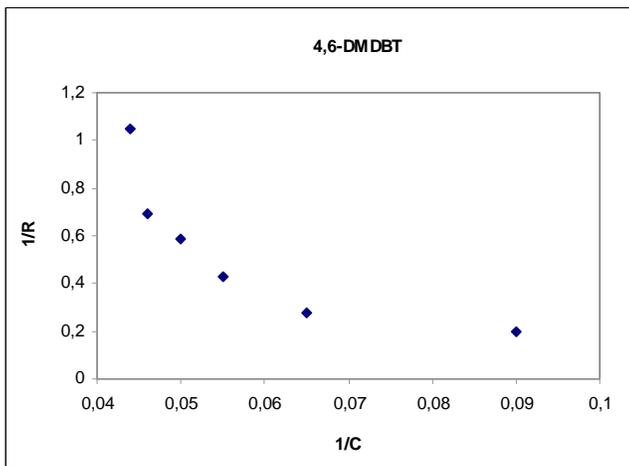
#### (A) 4,6-DMDBT

t (h)	C (mol/l)	$\Delta C$	$\Delta t$	$\Delta C/\Delta t \cdot 10^{-3}$	$R_{4,6} \cdot 10^{-3}$	$1/R_{4,6} \cdot 10^3$	$1/C \cdot 10^3$
0	0.0235						
1	0.0193	0.0042	1	4.2	4.05	0.25	0.052
2	0.0154	0.0039	1	3.9	3.65	0.27	0.065
3	0.0121	0.0034	1	3.4	3.20	0.31	0.083
4	0.0091	0.0030	1	3.0	2.70	0.37	0.111
5	0.0067	0.0024	1	2.4	1.80	0.56	0.151
6	0.0050	0.0012	1	1.2	0.60	1.67	0.185



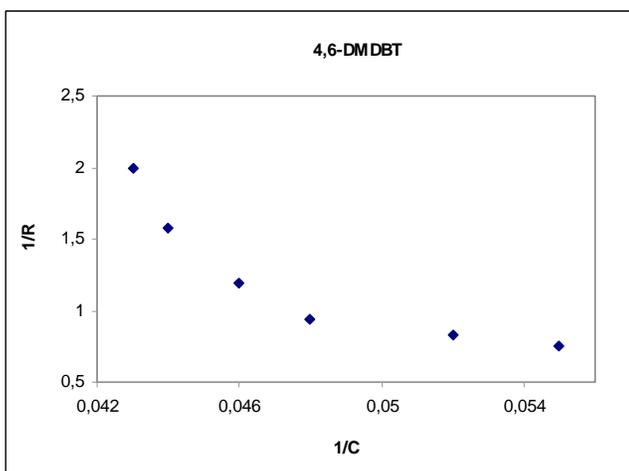
#### (B) 4,6-DMDBT , NAFTALENO

t (h)	C (mol/l)	$\Delta C$	$\Delta t$	$\Delta C/\Delta t \cdot 10^{-3}$	$R_{4,6} \cdot 10^{-3}$	$1/R_{4,6} \cdot 10^3$	$1/C \cdot 10^3$
0	0.0235						
1	0.0228	0.0007	1	0.7	0.95	1.05	0.044
2	0.0215	0.0013	1	1.3	1.45	0.69	0.046
3	0.0199	0.0016	1	1.6	1.70	0.59	0.050
4	0.0181	0.0018	1	1.8	2.30	0.43	0.055
5	0.0153	0.0028	1	2.8	3.50	0.28	0.065
6	0.0110	0.0043	1	4.3	5.00	0.20	0.090



(C) 4,6-DMDBT , NAFTALENO , CARBAZOL

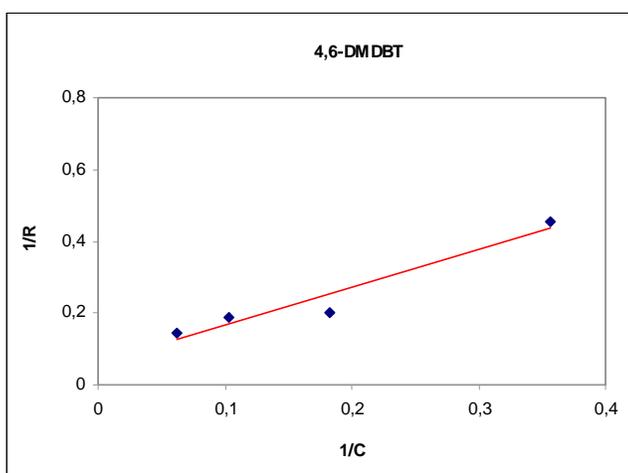
t (h)	C (mol/l)	$\Delta C$	$\Delta t$	$\Delta C/\Delta t \cdot 10^{-3}$	$R_{4,6} \cdot 10^{-3}$	$1/R_{4,6} \cdot 10^3$	$1/C \cdot 10^3$
0	0.0235						
1	0.0230	0.0005	1	0.5	0.50	2.00	0.043
2	0.0225	0.0005	1	0.5	0.63	1.58	0.044
3	0.0217	0.0007	1	0.7	0.84	1.19	0.046
4	0.0206	0.0010	1	1.0	1.06	0.94	0.048
5	0.0193	0.0012	1	1.2	1.20	0.83	0.052
6	0.0181	0.0012	1	1.2	1.33	0.75	0.055



NiMo-SAC 10.0

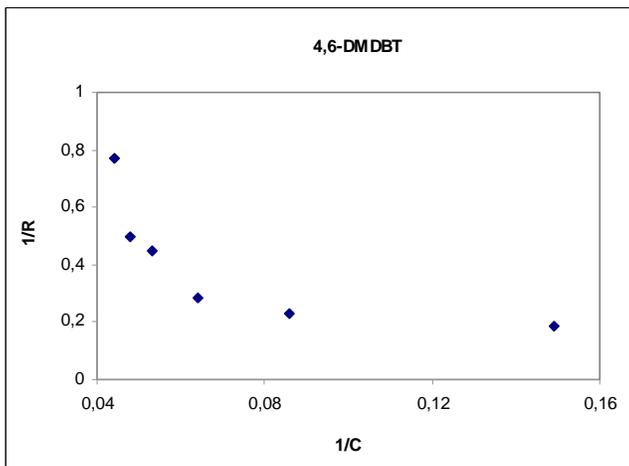
(A) 4,6-DMDBT

t (h)	C (mol/l)	$\Delta C$	$\Delta t$	$\Delta C/\Delta t \cdot 10^{-3}$	$R_{4,6} \cdot 10^{-3}$	$1/R_{4,6} \cdot 10^3$	$1/C \cdot 10^3$
0	0.0235						
1	0.0161	0.0074	1	7.4	6.9	0.145	0.062
2	0.0097	0.0064	1	6.4	5.3	0.189	0.103
3	0.0055	0.0042	1	4.2	5.0	0.200	0.182
4	0.0028	0.0027	1	2.7	2.2	0.455	0.357
5	0.0011	0.0017	1	1.7	1.3	0.769	0.909
6	0.0003	0.0008	1	0.8	0.4	2.500	3.333



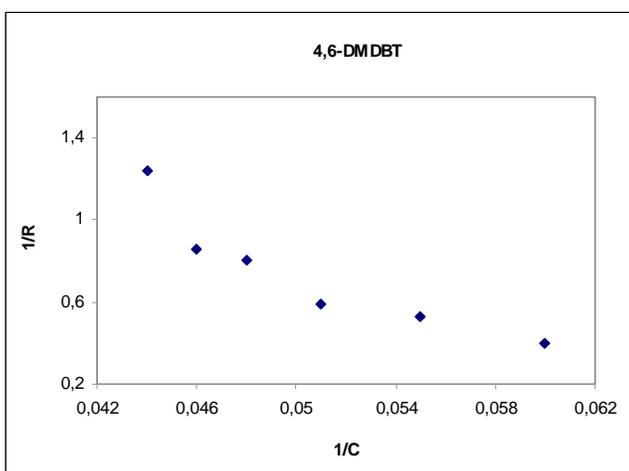
(B) 4,6-DMDBT , NAFTALENO

t (h)	C (mol/l)	$\Delta C$	$\Delta t$	$\Delta C/\Delta t \cdot 10^{-3}$	$R_{4,6} \cdot 10^{-3}$	$1/R_{4,6} \cdot 10^3$	$1/C \cdot 10^3$
0	0.0235						
1	0.0227	0.0008	1	0.8	1.30	0.769	0.044
2	0.0209	0.0018	1	1.8	2.00	0.500	0.048
3	0.0187	0.0022	1	2.2	2.24	0.447	0.053
4	0.0156	0.0031	1	3.1	3.55	0.282	0.064
5	0.0116	0.0040	1	4.0	4.40	0.227	0.086
6	0.0067	0.0049	1	4.9	5.30	0.188	0.149



(C) 4,6-DMDBT , NAFTALENO , CARBAZOL

t (h)	C (mol/l)	$\Delta C$	$\Delta t$	$\Delta C/\Delta t \cdot 10^{-3}$	$R_{4,6} \cdot 10^{-3}$	$1/R_{4,6} \cdot 10^3$	$1/C \cdot 10^3$
0	0.0235						
1	0.0225	0.0009	1	0.9	0.81	1.237	0.044
2	0.0216	0.0010	1	1.0	1.13	0.855	0.046
3	0.0206	0.0010	1	1.0	1.20	0.834	0.048
4	0.0194	0.0012	1	1.2	1.69	0.591	0.051
5	0.0181	0.0013	1	1.3	1.89	0.530	0.055
6	0.0166	0.0015	1	1.5	2.50	0.399	0.060



Primeramente se determina el valor de la constante de equilibrio de adsorción para el 4,6-DMDBT (Modelo A):

$$(R_{4,6})_{4,6} = \frac{k_H C_{4,6}}{1 + K_{A4,6} C_{4,6}}$$

$$\left(\frac{1}{R_{4,6}}\right)_{4,6} = \frac{1 + K_{A4,6} C_{4,6}}{k_H C_{4,6}}$$

$$\left(\frac{1}{R_{4,6}}\right)_{4,6} = \frac{1}{k_H} \frac{1}{C_{4,6}} + \frac{K_{A4,6}}{k_H}$$

### NiMo-SAC 0.0

$$m = \frac{(1/R_{4,6})_2 - (1/R_{4,6})_1}{(1/C)_2 - (1/C)_1} = \frac{0.36 - 0.24}{0.11 - 0.05} = 2.0$$

$$k_H = \frac{1}{m} = \frac{1}{2} = 0.5$$

$$K_{A4,6} = ((1/R_{4,6}) - m(1/C))k_H = ((0.36) - (2.0)(0.11))(0.5)(10^3) = 70.0$$

### NiMo-SAC 10.0

$$m = \frac{(1/R_{4,6})_2 - (1/R_{4,6})_1}{(1/C)_2 - (1/C)_1} = \frac{0.45 - 0.20}{0.36 - 0.12} = 1.04$$

$$k_H = \frac{1}{m} = \frac{1}{1.04} = 0.96$$

$$K_{A4,6} = ((1/R_{4,6}) - m(1/C))K_H = ((0.45) - (1.04)(0.36))(0.96)(10^3) = 72.0$$

Enseguida se determina el valor de la constante de equilibrio de adsorción para el naftaleno, se establece una diferencia entre los modelos propuestos:

Modelo A

$$(R_{4,6})_{4,6} = \frac{k_H C_{4,6}}{1 + K_{A4,6} C_{4,6}}$$

$$\left(\frac{1}{R_{4,6}}\right)_{4,6} = \frac{1}{k_H C_{4,6}} + \frac{K_{A4,6}}{k_H}$$

Modelo B

$$(R_{4,6})_N = \frac{k_H C_{4,6}}{1 + K_{A4,6} C_{4,6} + K_{AN} C_N}$$

$$\left(\frac{1}{R_{4,6}}\right)_N = \frac{1}{k_H C_{4,6}} + \frac{K_{A4,6}}{k_H} + \frac{K_{AN} C_N}{k_H C_{4,6}}$$

Si se obtiene la diferencia entre ambos modelos:

$$\left(\frac{1}{R_{4,6}}\right)_N - \left(\frac{1}{R_{4,6}}\right)_{4,6} = \frac{K_{AN} C_N}{k_H C_{4,6}}$$

Podemos calcular la constante de equilibrio de adsorción para el naftaleno:

$$K_{AN} = \frac{k_H C_{4,6} \left[ \left(\frac{1}{R_{4,6}}\right)_N - \left(\frac{1}{R_{4,6}}\right)_{4,6} \right]}{C_N}$$

### NiMo-SAC 0.0

No.	$k_H$	$C_{4,6}$	$C_N$	$(1/R_{4,6})_N 10^3$	$(1/R_{4,6})_{4,6} 10^3$	$K_{AN} 10^3$
1	0.5	0.0228	0.2976	1.05	0.25	0.0306
2	0.5	0.0215	0.1777	0.69	0.27	0.0254
3	0.5	0.0199	0.1087	0.59	0.31	0.0256
4	0.5	0.0181	0.0584	0.43	0.37	0.0193
5	0.5	0.0153	0.0249	0.28	0.56	
6	0.5	0.0110	0.0046	0.20	1.67	

Debido a la alternancia que presenta el valor de  $K_{AN}$  en función del tiempo, obtenemos un valor promedio:

$$K_{AN} = 25.2$$

**NiMo-SAC 10.0**

No.	$k_H$	$C_{4,6}$	$C_N$	$(1/R_{4,6})_N 10^3$	$(1/R_{4,6})_{4,6} 10^3$	$K_{AN} 10^3$
1	0.96	0.0227	0.2976	0.769	0.145	0.0457
2	0.96	0.0209	0.1777	0.500	0.189	0.0351
3	0.96	0.0187	0.1087	0.447	0.200	0.0408
4	0.96	0.0156	0.0584	0.282	0.455	
5	0.96	0.0116	0.0249	0.227	0.769	
6	0.96	0.0067	0.0046	0.188	2.500	

Debido a la alternancia que presenta el valor de  $K_{AN}$  en función del tiempo, obtenemos un valor promedio:

$$K_{AN} = 40.5$$

Finalmente, se determina el valor de la constante de equilibrio de adsorción para el carbazol, se establece una diferencia entre los modelos propuestos:

**Modelo B**

$$(R_{4,6})_N = \frac{k_H C_{4,6}}{1 + K_{A4,6} C_{4,6} + K_{AN} C_N}$$

$$\left(\frac{1}{R_{4,6}}\right)_N = \frac{1}{k_H C_{4,6}} + \frac{K_{A4,6}}{k_H} + \frac{K_{AN} C_N}{k_H C_{4,6}}$$

Modelo C

$$(R_{4,6})_C = \frac{k_H C_{4,6}}{1 + K_{A4,6} C_{4,6} + K_{AN} C_N + K_{AC} C_C}$$

$$\left(\frac{1}{R_{4,6}}\right)_C = \frac{1}{k_H C_{4,6}} + \frac{K_{A4,6}}{k_H} + \frac{K_{AN} C_N}{k_H C_{4,6}} + \frac{K_{AC} C_C}{k_H C_{4,6}}$$

Si se obtiene la diferencia entre ambos modelos:

$$\left(\frac{1}{R_{4,6}}\right)_C - \left(\frac{1}{R_{4,6}}\right)_N = \frac{K_{AC} C_C}{k_H C_{4,6}}$$

Podemos calcular la constante de equilibrio de adsorción para el carbazol:

$$K_{AC} = \frac{k_H C_{4,6} \left[ \left(\frac{1}{R_{4,6}}\right)_C - \left(\frac{1}{R_{4,6}}\right)_N \right]}{C_C}$$

**NiMo-SAC 0.0**

No.	$k_H$	$C_{4,6}$	$C_N$	$(1/R_{4,6})_N 10^3$	$(1/R_{4,6})_{4,6} 10^3$	$K_{AN} 10^3$
1	0.5	0.0230	0.0034	2.00	1.05	3.2132
2	0.5	0.0225	0.0029	1.58	0.69	3.4525

3	0.5	0.0217	0.0024	1.19	0.59	2.7125
4	0.5	0.0206	0.0019	0.94	0.43	2.7647
5	0.5	0.0193	0.0016	0.83	0.28	3.3171
6	0.5	0.0181	0.0013	0.75	0.20	3.0631

Debido a la alternancia que presenta el valor de  $K_{AC}$  en función del tiempo, obtenemos un valor promedio:

$$K_{AC} = 3087.0$$

### NiMo-SAC 10.0

No.	$k_H$	$C_{4,6}$	$C_N$	$(1/R_{4,6})_N 10^3$	$(1/R_{4,6})_{4,6} 10^3$	$K_{AN} 10^3$
1	0.96	0.0225	0.0035	1.237	0.769	2.8884
2	0.96	0.0216	0.0030	0.855	0.500	2.4560
3	0.96	0.0206	0.0024	0.834	0.447	3.1859
4	0.96	0.0194	0.0020	0.591	0.282	2.8795
5	0.96	0.0181	0.0016	0.530	0.227	3.2888
6	0.96	0.0166	0.0012	0.399	0.188	2.8033

Debido a la alternancia que presenta el valor de  $K_{AC}$  en función del tiempo, obtenemos un valor promedio:

$$K_{AC} = 2917.0$$